ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XC. BAND. 3. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1915

[illegible]

Preis des Bandes (6 Hefte) M. [illegible]

elekt

der

Salz

I

Druck

struier

werde

zeigte

war.

Löslic

rature

isomo

werde

die g

zahl

dings

der I

besch

I

Form

30 mi

Zylin

einge

2 mm

Stem

stützu

Zei

Über einen elektrisch heizbaren Druckapparat zur Untersuchung der Schmelz- und Umwandlungserscheinungen von Salzen, Salzgemischen, Metallen und Legierungen.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

In der Absicht, die Schmelzerscheinungen von Kalisalzen unter Druck zu untersuchen, wurde ein elektrisch heizbarer Druckapparat konstruiert, dessen endgültige Form und Verwendungsart hier beschrieben werden soll[1]). Die Untersuchung der Kalisalze hatte vollen Erfolg, doch zeigte sich, dass der Apparat auch zu manchen anderen Versuchen geeignet war. In den folgenden Mitteilungen ist angegeben, in welcher Art die Löslichkeitskurven von Salzen mit Kristallwasser bis zu höheren Temperaturen verfolgt werden können und wie die Umwandlungen von Salzen, isomorphen Salzgemischen und Metallen in einfacher Art gefunden werden können. Die Untersuchungen zeichnen sich gegenüber solchen, die gleiche Resultate ergeben, durch Einfachheit aus. Eine grosse Anzahl der Resultate sind neu. Zur Anstellung der Versuche ist allerdings eine Presse zur Erzeugung hoher Drucke und ein genau zeigender Druckmesser notwendig, wodurch die Versuche auf solche Institute beschränkt sind, die in dem Besitz derartiger kostbarer Apparate sind.

Der Druckapparat hat die in Fig. 1 im Querschnitt angegebene Form. In oben hohlem Stahlzylinder (A) von 80 mm äusserem und 30 mm innerem Durchmesser und 140 mm Höhe lassen sich die vier Zylinder B, C, D und E einführen. Alle Zylinder sind gehärtet und eingeschliffen. Der Zylinder A hat nahe der Mitte eine Bohrung von 2 mm Durchmesser (G) zur Einführung eines Thermoelementes. Der Stempel B dient dazu, die Masse M zusammenzupressen. Durch die in

[1]) Dem Verband zur Erforschung der Kalisalzlager bin ich für die Unterstützung der Versuche zu Dank verpflichtet.

der Mitte von C befindliche Öffnung von 4 mm Durchmesser lässt sich bei Ausübung eines Druckes auf B der flüssige Anteil von M hindurchpressen. Zu dem Zwecke vertieft sich der Zylinder C etwas in der Mitte. An seinem unteren Ende erweitert sich die Bohrung in einer

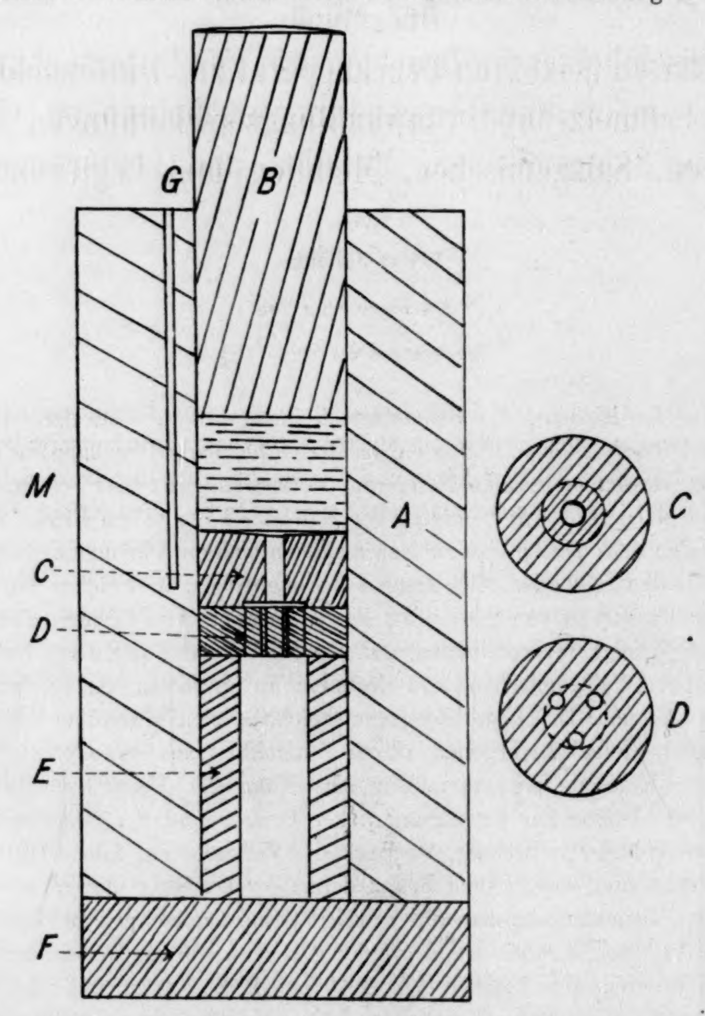


Fig. 1. Der Druckapparat im Schnitt.

Höhe von 1 mm auf etwa 15 mm. Hierdurch wird bewirkt, dass eine Kommunikation besteht mit den drei Bohrungen des Zylinders D und dass andererseits durch B nicht direkt ein Hineinfallen fester oder flüssiger Stoffe in den unteren Hohlzylinder E möglich ist. Wird oben

auf *B* ein Druck auf eine Mischung *M*, die teilweise flüssig ist, ausgeübt, so lässt sich der flüssige Anteil durch Pressen von dem festen trennen. Er sammelt sich dann in der Höhlung von *E*. Die Höhe von *C*, *D* und *E* beträgt 15, 10 und 50 mm. Die seitlichen Figuren zeigen den Querschnitt von *C* und *D*. In dem inneren Raum von *E*, der

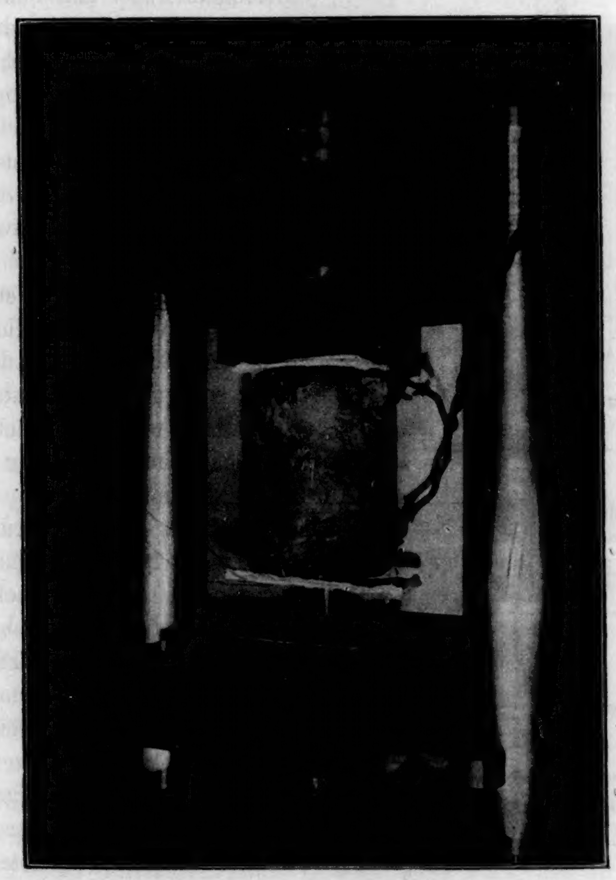


Fig. 2. Der Druckapparat mit Heizungsvorrichtung in der Presse.

14 mm Durchmesser besitzt, kann man noch zum Auffangen von Flüssigkeit ein Glasröhrchen aufstellen. Der ganze bis jetzt beschriebene Apparat steht auf einer Stahlplatte *F*. Das Gesamtgewicht beträgt 6·6 kg.

Zum Erwärmen dieses Druckapparates wird ein zylinderförmiger elektrischer Heizapparat benutzt, wie er in Fig. 2 abgebildet ist. Derselbe wird hergestellt, indem auf einen Blechmantel eine Asbestschicht feucht aufgetragen und darauf Chromnickelband spiralförmig aufge-

wickelt wird. Das Band trägt an den Enden Stromzuführungsklammern und wird mit einer mehrfachen Lage von Asbest feucht umwickelt. Nach dem Trocknen, das durch Erhitzen des Innenraumes mit einer Bunsenflamme beschleunigt werden kann, ist der Ofen gebrauchsfertig. Entfernt man noch den inneren Blechmantel, so erhält man einen Ofen, der nur aus Asbest und Chromnickeldraht besteht, und dessen Heizung noch kräftiger wirkt als mit dem Blechmantel. Dieser Ofen wird alsdann in der durch Fig. 2 angegebenen Art über den Druckapparat gestülpt und zwischen die Druckpresse gebracht. Zum weiteren Wärmeschutz steht der Druckapparat auf einer dicken Asbestschicht. Ebenso wird der Heizapparat oben durch Asbestscheiben geschützt, wobei der Druckstempel eine solche beim Übergang zu einer Unterlegscheibe und eine weitere beim Übergang an der Druckfläche der Presse trägt. Die Zuführung der Drähte des Thermoelementes erfolgt durch die obere Asbestplatte hindurch, wie in der Figur ersichtlich. Bei den Versuchen muss noch zum Schutz gegen Rosten der Druckpresse um den ganzen Apparat ein grosses Stück Pergament oder Ölpapier gelegt werden, da sonst die Luft beim Erwärmen des Ofens an diesem emporsteigt und auf der kalten Presse Wasser niederschlägt.

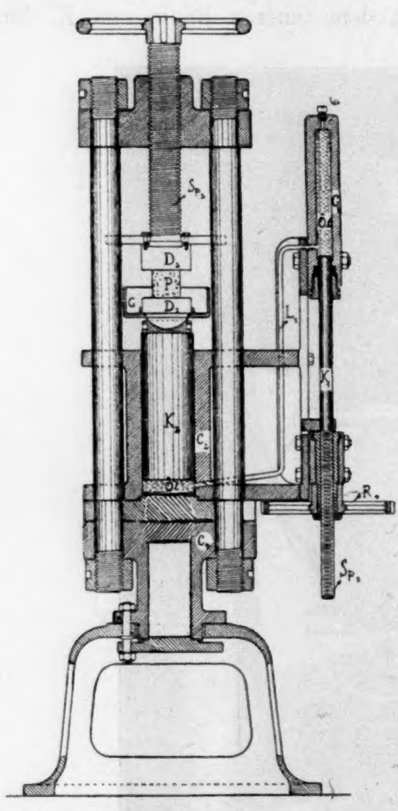


Fig. 3. Hydraulische Presse für Drucke bis 30000 kg (Gebr. Amsler).

Die Druckpresse ist in Fig. 3 im Schnitt abgebildet. Sie wird allgemein für Prüfung der Druckfestigkeit von Betonwürfel benutzt. Mit Hilfe einer Kurbel lässt sich beim Drehen des Rades R_4 die Spindel Sp_1 in die Höhe schrauben. Hierdurch wird das Öl in dem Druckzylinder C_1 zusammengepresst und überträgt seinen Druck durch das Kupferrohr L_1 auf das Öl, das sich unter dem Kolben K_2 befindet. Der Kolben K_2 ist in dem Zylinder C_2 eingeschliffen und bewegt sich

nahezu reibungslos. Die Durchmesser der Kolben K_1 und K_2 sind etwa 31.8 mm und 131·4 mm. Mit der Presse lässt sich leicht ein Druck von 30000 kg erzeugen. Die Messung des Druckes erfolgt durch Messung des Öldruckes mit Hilfe eines Pendelmanometers. Dasselbe ist in Fig. 4 abgebildet. Durch ein Kupferrohr (A) wird der Druck des Öles von der Druckpresse nach dem Ventilkörper B geleitet, von wo das Drucköl durch das Rohr C nach dem Zylinder D geleitet wird. Hier hat der Öldruck das Bestreben, den reibungslos spielenden Kolben E

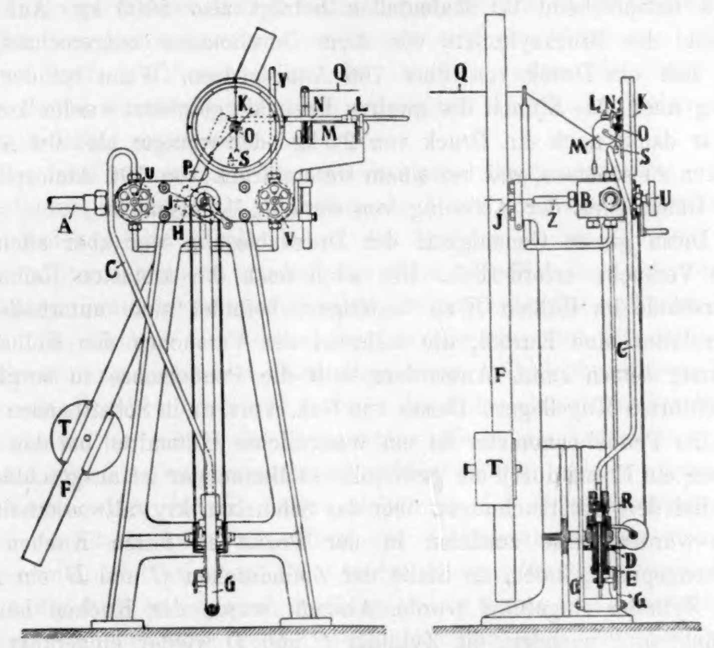


Fig. 4. Pendelmanometer (Gebr. Amsler).

abwärts zu drücken. Die Kraft, mit der dieses geschieht, wird durch die Ablenkung des Pendels F gemessen, indem die Bewegung von E auf das Pendel durch den Zaum G übertragen wird, der an dem Hebel H angehängt ist. Dieser ist auf der Pendelachse I senkrecht zur Pendelstange F festgekeilt. Das Pendel (F) wird durch den Druck auf E nach links abgelenkt, und die Neigung desselben ist das Mass der Kraft. Die Schreibvorrichtung K, L, M wurde bei den Versuchen nicht benutzt. Die Drehung des Zeigers, der den Druck anzeigt, geschieht durch die Stange N, die auf dem Zahnrad O liegt und dieses dreht, wenn sie durch den Arm P nach rechts geschoben wird. Das Zifferblatt des Druckzeigers hat 20 Skalenteile, die wieder in je 10

Teile geteilt sind. Von diesen ist der zehnte Teil schätzungsweise noch abzulesen. Die Drucke sind daher auf zwei Dezimalen angegeben, wobei die zweite Dezimale geschätzt ist. Durch Verschiebung des Laufgewichtes *T* ist die Skala auf verschiedene Drucke einstellbar.

Bei den Versuchen wurde die empfindlichste Einstellung gewählt, wobei ein Skalenteil (von den 20 Teilstrichen) etwa 250 kg Druck entsprach[1]). Die Zahlenangaben beziehen sich (mit einigen, jeweils angegebenen Ausnahmen) auf diesen Druck als Einheit. Der Gesamtdruck entsprechend 20 Skalenteilen beträgt also 5000 kg. Auf den Stempel des Druckzylinders von 3 cm Durchmesser umgerechnet, ergibt sich ein Druck von über 700 Atmosphären. Wenn bei der Ablesung noch eine Einheit der zweiten Dezimale geschätzt werden konnte, so war damit noch ein Druck von 2·5 kg oder weniger also 0·4 Atmosphären zu schätzen, was bei einem Gesamtdruck von 700 Atmosphären eine Genauigkeit der Ablesung von etwa $^1/_{20}$ $^0/_0$ ausmacht.

Diese grosse Genauigkeit der Druckablesung war aber auch für viele Versuche erforderlich. Um auch noch die kleinsten Reibungswiderstände im Kolben *E* zu beseitigen, befindet sich unterhalb des Zifferblattes eine Kurbel, die während des Versuches den Kolben in Drehung setzen kann. Ausserdem läuft die Pendelachse in sorgfältig ausgeführten Kugellagern. Dieses von Geh. Amsler in Schaffhausen hergestellte Pendelmanometer ist ein wesentliches Hilfsmittel bei den Versuchen, ein Ersatz durch ein gewöhnliches Manometer ist ausgeschlossen.

Bei den Untersuchungen über das Schmelzen krystallwasserhaltiger Salze wurden diese zunächst in der Presse zu festen Kuchen zusammengepresst, indem an Stelle der Zylinderchen *C* und *D* ein massiver Zylinder eingeführt wurde. Alsdann wurde der Kuchen herausgedrückt und, nachdem die Zylinder *C* und *D* wieder eingeführt und der Heizzylinder übergeschoben war, gepresst, bis der Druck auf den Zylinder 3000 bis 5000 kg betrug. Unter diesem Druck wurde alsdann die Heizung von bestimmter Grösse angestellt und während des Versuches nicht geändert. An dem in den Druckapparat in *G* eingeführten Thermoelement aus Kupfer-Konstanten wurde die Temperatur des Druckapparates und damit auch die des Versuchskörpers abgelesen. Das Thermoelement war unter Benutzung eines amtlich geprüften Ther-

[1]) Diese Einstellung des Laufgewichtes sollte den Druck einer anderen Presse messen, weshalb bei Anwendung auf die benutzte Presse sich keine vollständig runden Zahlen des Druckes ergaben. Da es sich bei den angegebenen Versuchen niemals um die absoluten Druckwerte handelte, konnte eine Umrechnung der Drucke unterbleiben.

mometers geeicht. Zum Ablesen der Spannung wurde ein besonders konstruiertes Millivoltmeter benutzt, welches erlaubte, noch $^1/_{20}$ Millivolt direkt abzulesen, wenn die Temperatur bis etwa 200° kam, und den zehnten Teil davon zu schätzen. Bei höheren Temperaturen war die Genauigkeit halb so gross. Hierdurch liessen sich noch Bruchteile eines Temperaturgrades bestimmen. In den folgenden Untersuchungen sind gleichwohl nur ganze Temperaturgrade angegeben, da das Thermoelement sich als etwas variabel in seiner Thermokraft erwies. Die Temperaturangaben wurden deshalb häufig mit siedendem Wasser kontrolliert.

Bei den Schmelzversuchen äussert sich das Schmelzen naturgemäss durch plötzliches Fallen des Druckes, indem der flüssigwerdende Anteil herausgepresst wird, wie dieser in den folgenden Mitteilungen näher angegeben ist.

Bei den Versuchen, die Umwandlungspunkte zu bestimmen, wurde so verfahren, dass die zu untersuchende Masse in dem Druckzylinder unter Druck erhitzt wurde, indem die Zylinder *C* und *D* durch den massiven Zylinder ersetzt wurden. Die Salze oder Metalle wurden durch den hohen Druck zu festen Zylindern zusammengepresst und nach dem Beginn des Heizens die Veränderung des Druckes mit der Zeit, also der Erwärmung beobachtet. Hätte man einen vollständig dichten Verschluss des Druckzylinders und an Stelle des festen Untersuchungsobjekts Flüssigkeiten, so würde die Beobachtung direkt die Veränderung des Druckes mit der Temperatur ergeben. Man erhielte alsdann sogenannte *P-T*-Kurven und könnte daraus nicht nur die Umwandlungspunkte finden, sondern auch mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten die Kompressibilität bestimmen. Da aber der Apparat für das Pressgut nicht vollständig dicht ist und auch die Körper nicht flüssig sind, so erhält man bei den Versuchen wohl die Umwandlungspunkte, kann aber über andere physikalische Grössen nur schätzungsweise etwas aussagen. Dieses ist später ausführlicher angegeben.

Die Änderung des Druckes durch die Erwärmung hängt ab einmal von der Ausdehnung des Versuchskörpers, dann aber auch von seiner Kompressibilität. Die Ablesung des Druckes ist aber in hohem Masse noch von der Reibung im Druckzylinder abhängig. Da bei den hohen Drucken, trotzdem die Druckzylinder eingeschliffen waren, manchmal infolge Fliessens der gedrückten Masse diese zwischen Stempel und Zylinder in geringer Menge eingepresst wurde, so entsprach der abgelesene Druck nicht direkt dem, der auf das Pressgut ausgeübt wurde. Die Druckveränderung mit der Zeit ist ausserdem auch noch von der Presse abhängig. Durch den unvermeidlichen Ölverlust ändert sich mit

der Zeit bei jeder hydraulischen Presse der Druck auf einen Stempel und naturgemäss um so mehr, je höher der Anfangsdruck ist. Um diesen Anteil an der Druckbeobachtung bewerten zu können, wurde der Druckverlust bestimmt, den die Presse zeigt, wenn die beiden Druckplatten direkt aufeinandergedrückt wurden. Für die Druckskala: 1 Teilstrich = ca. 250 kg fällt der Druck in folgender Art:

Tabelle 1.

Druckabfall des Pendelmanometers.

Druckabfall	19—18	18—17	17—16	16—15	15—14	14—13	13—12	12—11	11—10	10—9
Zeit in Minuten	3	$3^1/_4$	$3^1/_2$	4	$4^1/_2$	$5^1/_2$	$6^1/_2$	$7^1/_2$	9	$11^1/_2$

In vielen Versuchsfällen äussert sich eine durch die Erwärmung sonst eintretende Druckerhöhung durch einen Druckverlust, indem der durch die Presse für sich eintretende Druckverlust die durch die Temperaturerhöhung eintretende Druckerhöhung übersteigt. Andererseits wird ein eintretender Druckverlust, wie er bei der Abkühlung meistens zu beobachten ist, durch die Druckverluste der Presse noch verstärkt.

Die Art, wie die Umwandlungen der Salze, isomorphen Mischungen und Metalle beobachtet wurden, ist in den folgenden Mitteilungen näher beschrieben. Später soll auch noch darüber berichtet werden, wie sich Salzmischungen unter Druck verhalten und wie der Apparat zur Herstellung neuer Salze benutzt werden kann.

Zusammenfassung.

Es wurde ein elektrisch heizbarer Druckapparat beschrieben, der erlaubt, aus dem Druck in Beziehung zur Temperatur Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte zu bestimmen. Der Druck — bis 20000 kg auf dem Stempel — ist kein allseitiger Druck, weshalb auch nicht direkt Druck-Temperatur-Punkte der Zustandsdiagramme bestimmt werden. Die Reibung im Druckapparat, manchmal sehr verstärkt durch Fliessen des gedrückten Körpers, sowie die Druckverluste der Presse sind von Bedeutung.

Über die Bestimmung der Schmelzpunkte von $CaSO_4 2H_2O$; $BaCl_2 2H_2O$; $Na_2CO_3 H_2O$; $Na_2B_4O_7 5H_2O$; der Hydrate von $CuSO_4$ und von Carnallit mit Hilfe des elektrisch heizbaren Druckapparats.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

Mit Hilfe des beschriebenen Druckapparates ist es leicht, die Schmelzpunkte von Hydraten zu finden. Man kann dadurch häufig die Löslichkeitskurven nach höheren Temperaturen hin ergänzen. Bei Salzen, die kongruent schmelzen, bestimmt man auf diese Weise nur die Temperatur des Schmelzens. Bei inkongruent schmelzenden Salzen dagegen erhält man durch das Auspressen auch die Mutterlauge und das aus dem Hydrat entstehende Salz, entweder ein Anhydrid oder ein Salz mit weniger Krystallwasser. Dieses bedeutet einen wesentlichen Vorteil solchen Methoden gegenüber, die nur die Temperatur der Umwandlung feststellen lassen. Als Beispiele sind die oben angegebenen Salze benutzt, von denen bis jetzt nur der Schmelzpunkt von Gips und Carnallit bekannt war.

Gips. $CaSO_4 . 2\,H_2O$.

In den Druckapparat wurden 20 g reiner Gips gebracht, der durch einen Druck von 20000 kg zu einem festen Zylinder zusammengepresst war. Alsdann wurde der Druck unter Benutzung der niedrigeren Druckskala (ein Teilstrich etwa 250 kg) auf etwa $18 \cdot 250$ kg $= 4500$ kg erniedrigt, die elektrische Heizung angestellt und Temperatur und Druck in Intervallen von einer Minute (zum Schluss $^1/_2$ Minute) beobachtet. Das Resultat zeigt die Tabelle 2 und die Fig. 5. Mit steigender Temperatur sinkt der Druck etwas, jedoch erheblich weniger, als der Druck in der Presse für sich ohne einen dazwischen geschalteten Apparat

Tabelle 2.

Gips. Erwärmung.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	50°	18·08	10	110°	16·95
1	55	18·05	11	116	16·65
2	62	18·05	12	122	16·25
3	68	18·00	13	128	15·75
4	74	17·97	14	133	14·70
5	81	17·90	½	136	13·70
6	87	17·80	15	138	12·10
7	94	17·65	½	140	10·30
8	99	17·45	16	143	8·7
9	103	17·20	½	145	7·5

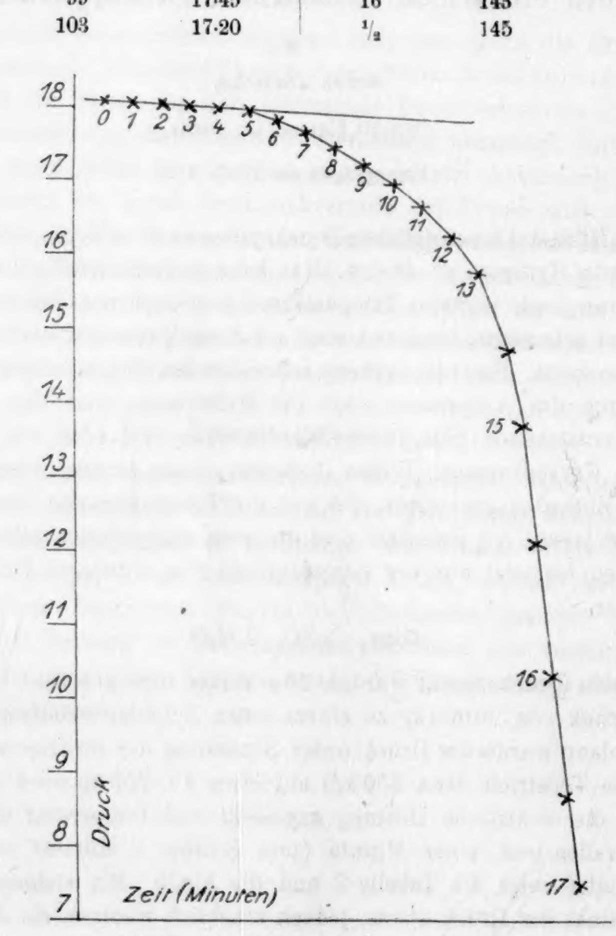


Fig. 5. Erwärmungskurve von Gips.

sinken würde, wie die Tabelle 1 der vorhergehenden Mitteilung (S. 264) zeigt. Es findet also eine Ausdehnung statt. Nach der fünften Minute etwa, also oberhalb 81° fällt der Druck zunächst wenig stärker und von der 13. Minute, also von 128° an sehr stark. Nachdem der Druck so stark gefallen war, wurde er durch die Kurbel der Druckpresse wieder erhöht und damit die entstandene Mutterlauge ausgepresst. Der beobachtete starke Druckabfall ist auf das inkongruente Schmelzen des Gipses bei 107° zurückzuführen[1]. Dieses folgt auch aus der Menge des Rückstandes, der etwa $17^1/_2$ g betrug, während sich aus 20 g $CaSO_4 . 2 H_2O$ etwa 17 g $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ bilden können. Bei der geringen Löslichkeit des Gipses kommt für die Berechnung die mit der Mutterlauge abgepresste $CaSO_4$-Menge nicht in Betracht. Eine genaue Wägung des Rückstandes ist wegen der äusseren Verunreinigung des ausgepressten Rückstandes durch die Presse nicht möglich. Die genaue Temperatur, bei der sich der Gips zersetzt, ist durch diesen Versuch nicht zu bestimmen. Es müsste in dem Falle die Erhitzung langsamer erfolgen. Der schon bei 81° beginnende stärkere Abfall des Druckes deutet darauf hin, dass wohl durch einseitigen Druck die Umwandlungstemperatur erniedrigt wird. Da jedoch die Mutterlauge sich abpressen lässt und der Druckzylinder mit Absicht nicht gegen Flüssigkeiten abgedichtet ist, kann man nicht etwa die Gesetze der Temperaturerniedrigung durch Druck auf den Versuch anwenden. Das ausgepresste steinharte Zylinderchen hatte bei 3 cm Durchmesser eine Höhe von 10 mm.

$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$.

Von dem Chlorbarium ist die Löslichkeit bestimmt bis zum Kochpunkt der gesättigten Lösung bei 104·1°[2] wobei $BaCl_2 . 2 H_2O$ als Bodenkörper auftritt. Die Bestimmung der Löslichkeit zwischen 100° und 215° von Étard[3] zeigt an die Kurve von Mulder angesetzt einen Knick bei ca. 100°. Es wurde vermutet, dass hier ein neues Salz $BaCl_2 . H_2O$ auftritt. Die Übereinstimmung der Löslichkeitswerte bei 100° von Mulder und Étard sind wenig genügend (Mulder 58·8 g, Étard 56·3 g auf 100 g Wasser). Der in folgendem angegebene Druckversuch bestätigt den Knickpunkt in der Löslichkeitskurve bei ca. 100° und zeigt, dass das Anhydrid $BaCl_2$ und nicht $BaCl_2 . H_2O$ bei höheren Temperaturen der Bodenkörper ist.

---

[1] van't Hoff, Armstrong, Hinrichsen, Weigert und Just, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 268 (1903).

[2] Mulder, Bijdrager tot de geschiedenis van het skeiknudig gebrachen water; Amsterdam 1864. S. 45.

[3] Ann. d. Phys. [7] **2**, 535 (1894).

Tabelle 3.

$BaCl_2 . 2\,H_2O$. Erwärmung.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	85°	19·40	5	101°	16·35
1	88	18·95	6	104	14·10
2	92	18·60	7	107	11·10
3	95	18·15	8	110	8·50
4	98	17·55			

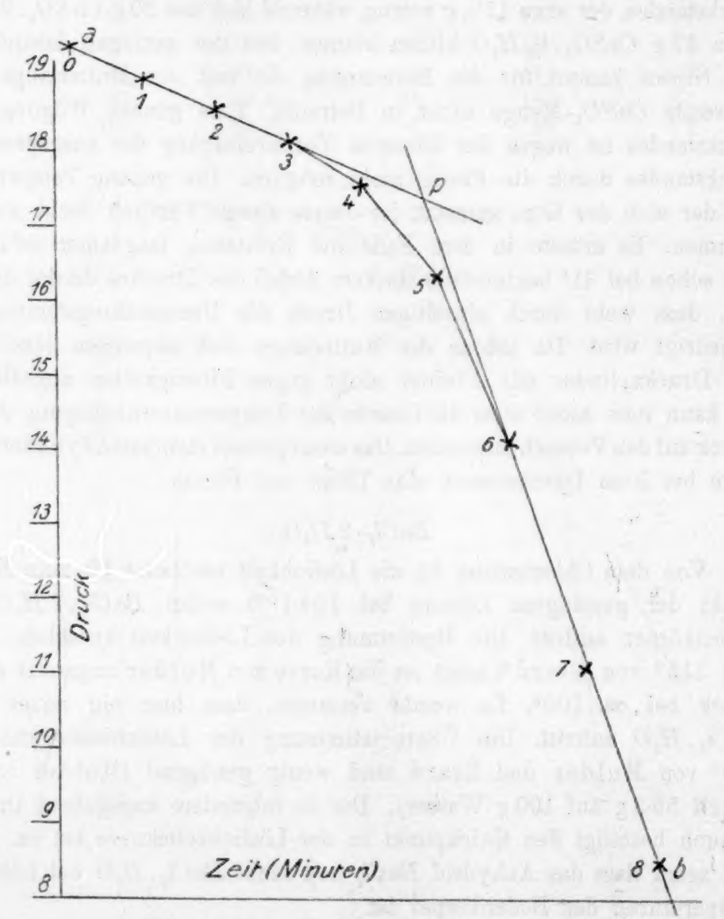


Fig. 6. Erwärmungskurve von $BaCl_2 . H_2O$.

Fig. 6 und Tabelle 3 geben die erhaltenen Beziehungen zwischen Zeit, Temperatur und Druck wieder. Es zeigt sich, dass nach der vierten Minute ein plötzlicher Druckabfall erfolgt. Der Schnittpunkt p der beiden

geraden Drucklinien *ap* und *bp* entspricht einer Temperatur von 100°. Angewendet wurden bei dem Versuch 30 g $BaCl_2 . 2 H_2O$ und zurück blieben 24 g Rückstand. Die Menge des Rückstandes verhält sich demnach zu der Menge ausgepresster Mutterlauge wie 24 : 6. Hieraus lässt sich mit Hilfe der Löslichkeit bei der gefundenen Temperatur (100°) die Zusammensetzung des Bodenkörpers graphisch bestimmen. Die Zahlen stimmen genau auf $BaCl_2$, wie Fig. 7 zeigt. Die Löslichkeit mit $BaCl_2 . 2 H_2O$ als Bodenkörper ist auf 100 g Gesamtlösung berechnet bei 0° 19·35 g, bei 50° 23·3 g und bei 100° 27·0 g in 100 g Lösung, während die Verbindung $BaCl_2 . 2 H_2O$ 85·3 g $BaCl_2$ in 100 g enthält. Diese Werte entsprechen den Punkten *a*, *b*, *c* und *d* in der Figur. Da bei 100° die Menge des aus $BaCl_2 . 2 H_2O$ entstandenen Bodenkörpers sich zu der Menge abgepresster Mutterlauge wie 24 : 6 verhält, so müssen, wenn $BaCl_2$ der neue Bodenkörper ist, sich die Längen $cd : de$ wie 24 : 6 verhalten. Da $de = 14·7$, so ist $cd = \frac{24}{6} \cdot 14·7 = 58·8$, demnach $ce = 73·5$. Hiernach enthielte die Lösung *c* 73·5 g Wasser in 100°, während 73 g gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist recht gut. Es geht hieraus hervor, dass nicht $BaCl_2$ H_2O der Bodenkörper der über 100° gesättigten Lösungen sein kann, da sonst die Menge des aus 30 g ausgepressten Rückstandes grösser sein müsste (27·8 g statt 24 g).

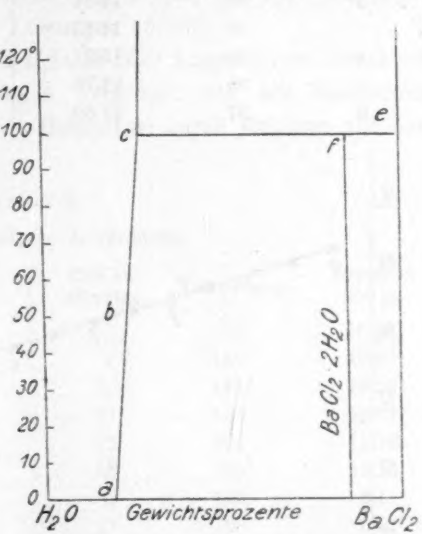


Fig. 7. Das System $BaCl_2 - H_2O$.

$Na_2CO_3 . H_2O$.

Von Na_2CO_4 sind mehrere Hydrate als Bodenkörper gesättigter Lösungen bekannt. Oberhalb 35·1° ist $Na_2CO_3 . H_2O$ Bodenkörper. Wann das Anhydrid als Bodenkörper auftritt, ist bis jetzt nicht bekannt. Die Fig. 8 und Tabelle 4 zeigt die für $Na_2CO_3 . H_2O$ gefundenen Resultate. Hergestellt wurde das Salz aus chemisch reiner Soda, indem diese im Wasserbade geschmolzen und bis zum vollständigen Eintrocknen entwässert wurde. In dem Druckapparat wurden alsdann 30 g mit noch unzersetztem $Na_2CO_3 . 10 HO_2$ gemengt und erhitzt, oberhalb 30° liess

Tabelle 4.

$Na_2CO_3 . H_2O$. Erwärmung.

Zeit in 1/2 Minuten-intervallen	Temperatur	Druck	Zeit in 1/2 Minuten-intervallen	Temperatur	Druck
0	75°	15·39		99°	13·43
1/2	77	15·20	6	102	13·27
1	79	15·01		104	13·08
	81	14·85	7	107	12·82
2	83	14·65	1/2	109	12·46
	88	14·48	3/4	111	11·95
3	88	14·31	8	112	11·35
	90	14·13	1/4	113	10·50
4	93	13·97	1/2	114	9·15
	95	13·78	3/4	115	7·80
5	97	13·60	9	116	7·05

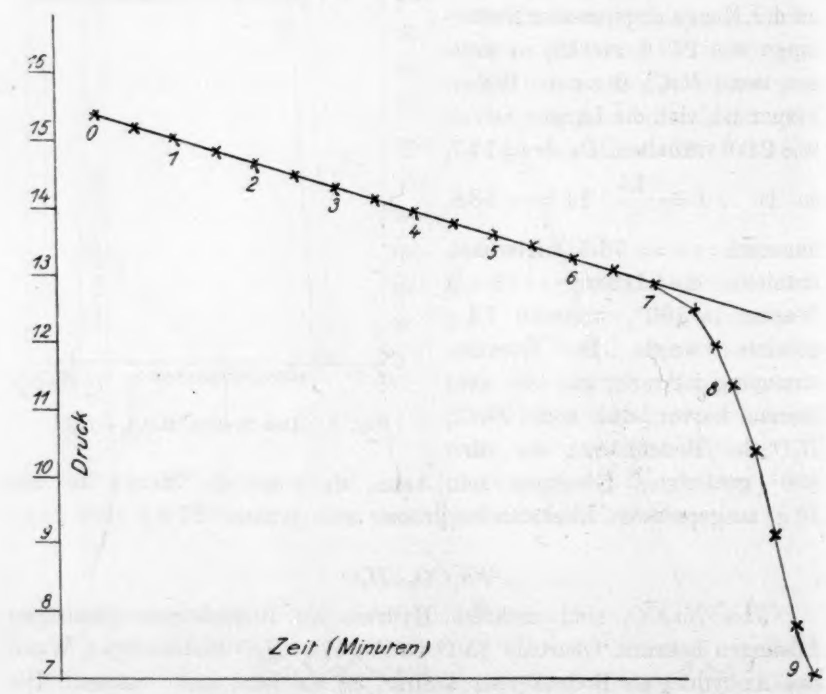


Fig. 8. Erwärmungskurve von $Na_2CO_3 . H_2O$.

sich eine grössere Menge Mutterlauge abpressen. Der jetzt vorhandene Bodenkörper, der aus reinem $Na_2CO_3 . H_2O$ bestand, wurde weiter erhitzt und hierbei die angegebenen Zahlen gefunden. Die Fig. 8 zeigt zunächst einen gleichmässigen Druckabfall. Dieser ist etwas grösser, als

das Pendelmanometer mit der Druckpresse ohne Druckapparat anzeigen würde. Es lässt sich also trotz des hohen Druckes immer noch etwas Mutterlauge abpressen. Nach der siebenten Minute, also von 107° an findet ein stärkerer Druckabfall statt. Beim Herauspressen bleibt Na_2CO_3 zurück. Bei 107° beginnt also die neue Löslichkeitskurve mit Na_2CO_3 als Bodenkörper.

$Na_2B_4O_7 . 5\,H_2O$.

Vom Borax kennt man schon lange die Salze mit $10\,H_2O$ und $5\,H_2O$. Ein Hydrat mit $2\,H_2O$ wurde von Lescour[1]) aus Tensionsmessungen festgestellt, der auch fand, dass $Na_2B_4O_7 . 5\,H_2O$ bis gegen 125° als Bodenkörper gesättigter Lösungen auftritt.

Die Resultate der mit 40 g $Na_2B_4O_7 . 5\,H_2O$ ausgeführten Druckversuche zeigt die Tabelle 5 und Fig. 9. Das Salz war aus käuflichem, chemisch reinem Borax (de Haën, Hannover) durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten.

Tabelle 5.

$Na_2B_4O_7 . 5\,H_2O$. Erwärmung.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	64°	11·86	$^1/_2$	111°	13·80
1	70	12·20	9	113	13·69
2	75	12·53	$^1/_2$	115	13·54
3	81	12·89	10	118	12·83
4	87	13·20	$^1/_2$	121	11·75
5	93	13·52	11	123	10·15
6	98	13·75	$^1/_2$	125	8·1
7	108	13·87	12	128	5·5
$^1/_2$	106	13·88	$^1/_2$	130	3·7
8	109	13·88	13	132	2·5

Die Druckkurve steigt bis zur fünften Minute der Tabelle gleichmässig an. Alsdann beginnt ein langsameres Steigen, dem sich der Abfall des Druckes erst allmählich dann sehr rasch anschliesst. Die Temperaturen weisen darauf hin, dass das Schmelzen sicher unterhalb 118° erfolgt (zehnte Minute). Eine genaue Angabe der Temperatur lässt die Kurve nicht zu. Nachdem bei 122—118° der Druck erhöht wurde, verblieb ein Rückstand von $27\,^1/_2$ g. Unter der Annahme, dass noch etwas Mutterlauge eingeschlossen blieb, stimmt die Menge mit der Formel von Lescour $Na_2B_4O_7 . 2\,H_2O$ überein. In einem anderen Versuch wurde dieses Salz weiter unter Druck erhitzt. Bei 138° fiel der Druck plötz-

[1]) Lescour, Ann. Chim. Phys. [7] 9, 543 (1896).

lich sehr stark, und nachdem oberhalb dieser Temperatur nachgepresst war, zeigte sich beim Herausdrücken des Stempels, dass kein Salzrückstand zurückgeblieben war. Ein zweiter Versuch gleicher Art zeigte auch bei 138° einen stärkeren Druckabfall, doch war nach dem Erkalten der Stempel derartig fest in den Zylinder eingeklemmt, dass es grosse

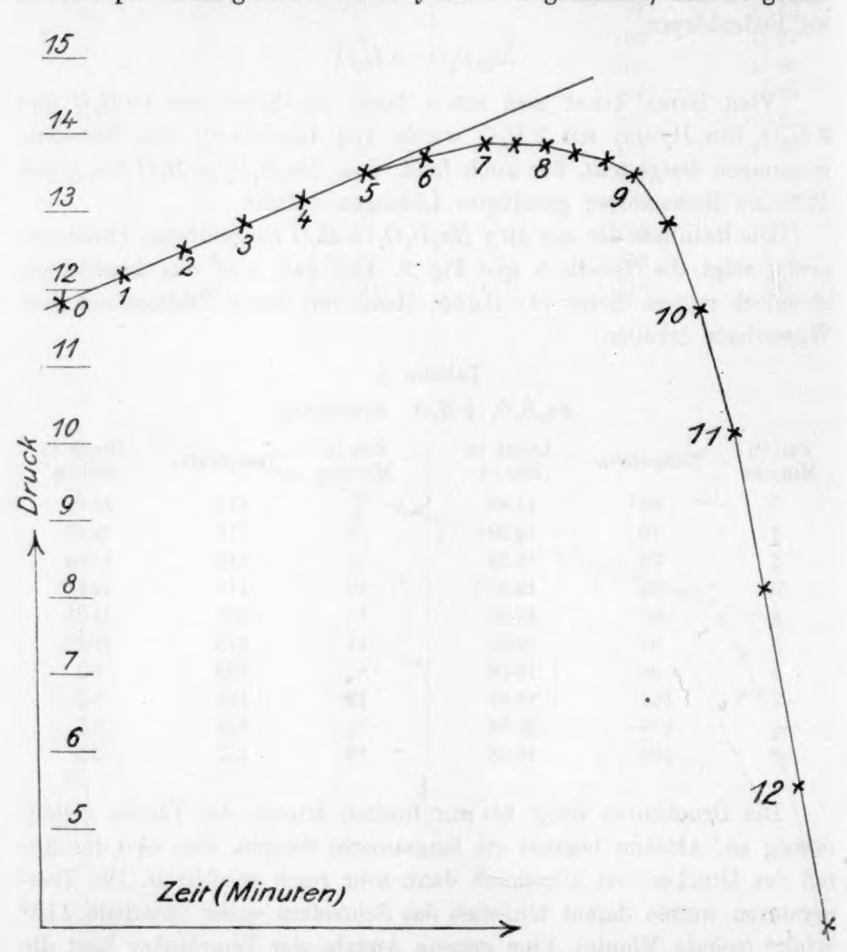


Fig. 9. Erwärmungskurve von $Na_2B_4O_7 . H_2O$.

Mühe machte, ihn wieder zu entfernen. Der Versuch wurde deshalb nicht wiederholt. Es bleibt unentschieden, ob bei 138° ein kongruenter Schmelzpunkt von $Na_2B_4O_7 . 2\,H_2O$ vorliegt oder ob infolge noch anhaftender Mutterlauge bei dieser Temperatur gerade die Sättigungskurve des Salzes erreicht wurde. Letzteres erscheint in besserer Übereinstim-

mung mit der Beobachtung von Lescour, dass sich $Na_2B_4O_7 . 2\,H_2O$ bis 160° erhitzen lässt, ohne Wasser zu verlieren.

Kupfersulfat.

Vom Kupfersulfat sind durch Dampfdruckmessungen drei Hydrate mit $5\,H_2O$, $3\,H_2O$ und H_2O nachgewiesen[1]), während in den bis jetzt als Bodenkörper gesättigten Lösungen nur $CuSO_4 . 5\,H_2O$ gefunden wurde. Vermutet wird eine Umwandlung von $CuSO_4 . 5\,H_2O$ bei 56°.

Obwohl zu erwarten war, dass durch die beim Erwärmen sich aus $CuSO_4 . 5\,H_2O$ bildende Lösung ein Angriff des eisernen Druckapparates erfolgt, wurde doch der Druckversuch vorgenommen und hatte auch den gewünschten Erfolg.

In einem Versuch wurde festgestellt, dass bei etwa 100° der Kupfervitriol sich in $CuSO_4 . 3\,H_2O$ unter Auspressen von Mutterlauge zerlegen lässt. Aus 30 g $CuSO_4 . 5\,H_2O$ wurden 19·2 g Rückstand erhalten. Der Rückstand war teilweise von metallischem Kupfer überzogen. Der erhaltene Rückstand ist $CuSO_4 . 3\,H_2O$, da die erhaltene Gewichtsmenge mit dem Wassergehalt der Salze $CuSO_4 . 5\,H_2O$ und $CuSO_4 . 3\,H_2O$ und der Löslichkeit von Kupfervitriol bei 100° genügend übereinstimmt. In einem zweiten Versuch wurden Druck und Temperatur mit der Zeit notiert. Die Resultate sind in den Tabellen 6 und 7 und in der Fig. 10 angegeben. Angewendet wurde chemisch reines

Tabelle 6.

$CuSO_4 . 5\,H_2O$. Erwärmung.

Zeit in ¼ Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in ¼ Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg
0	69°	19·58		91°	16·30
¼	72	19·30	3½	93	15·95
½	74	19·05		94	15·50
¾	75	18·78	4	96	15·15
1	77	18·55		98	14·80
	78	18·25	4½	99	14·40
1½	80	18·00		101	14·00
	81	17·75	5	103	13·50
2	83	17·55		104	12·95
	85	17·35	5½	105	12·45
2½	87	17·13		106	11·20
	88	16·90	6	107	8·40
3	89	16·65		108	5·20

[1]) Frowein, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 1 (1887). Lescour, Compt. rend. **102**, 1466 (1886).

Tabelle 7.

$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$. Erwärmung.

Zeit in ½ Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in ½ Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg
0	108°	17·35	4	127°	14·60
½	110	16·95	½	129	14·25
1	112	16·55	5	132	13·70
½	114	16·20	½	134	12·80
2	116	15·85	6	137	11·35
½	119	15·50	½	139	9·4
3	121	15·20	7	141	7·5
½	124	14·90			

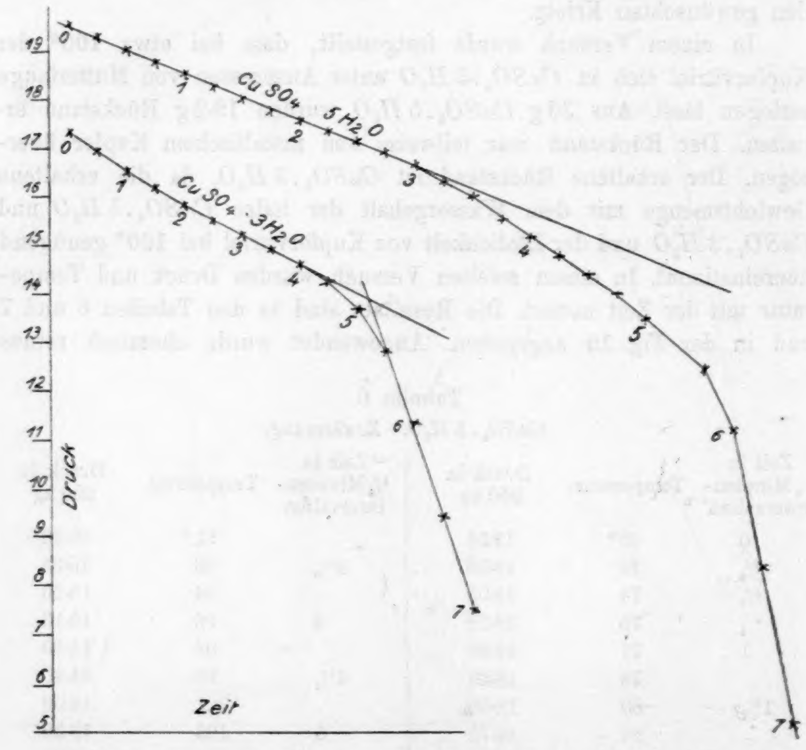


Fig. 10. Erwärmungskurve von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$.

$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Zunächst wurde (Tabelle 6) die Schmelzung von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ festgelegt. Es zeigt sich, dass nach der dritten Minute, also bei 90° ein wenig stärkerer Abfall des Druckes erfolgt, der nach 5½ Minute bei 105° sehr rasch erfolgt. Das inkongruente Schmelzen findet also bei ca. 100° statt. Diese Umwandlung erklärt auch das von

Gerlach[1]) beobachtete Verhalten von gesättigten Kupfervitriollösungen. Nachdem jetzt die Heizung abgestellt war, wurde der Druck wieder durch Kurbeln erhöht und die Mutterlauge abgepresst. Alsdann wurde wieder angeheizt und die Veränderung von Druck und Temperatur mit der Zeit erneut beobachtet. Die Resultate sind in Tabelle 7 niedergelegt. Jetzt ist der Knick in der Druckkurve, wie Fig. 10 zeigt, schärfer. Er erfolgt nach fünf Minuten bei 132°. Nach dem Auspressen bei ca. 150° hinterbleibt ein Rückstand von ca. 17 g, der auch etwas verkupfert ist. Das Salz $CuSO_4 . 3H_2O$ schmilzt also auch inkongruent und es lässt sich die Löslichkeitskurve von $CuSO_4$ nach höheren Temperaturen etwa in der Art vervollständigen, wie es die Fig. 11 angibt. Könnten die Mengen der ausgepressten Mutterlauge und des Rückstandes genau bestimmt werden, so könnten es auch die Punkte *a* und *d* der Löslichkeitskurve in Fig. 11. Denn in diesem Falle kennt man die entstandenen Hydrate, also die Punkte *c* und *f*. Eine Schätzung zeigt, dass die Kurve *ad* ziemlich steil ist. Wegen der Ausscheidung von Kupfer durch die Einwirkung des Eisens des Druckzylinders ist eine genaue Feststellung der Mengen nicht möglich.

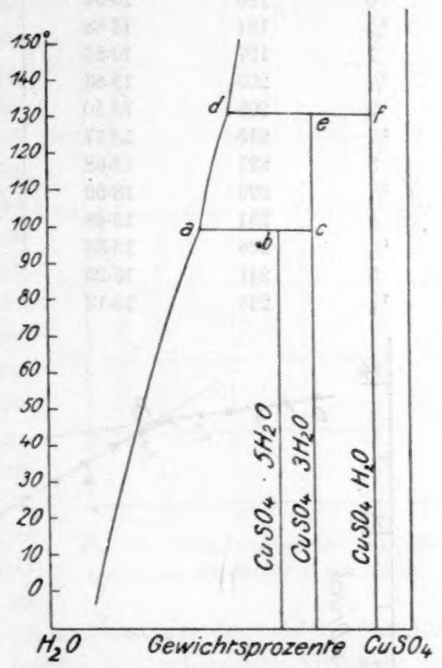


Fig. 11. Das System $CuSO_4$—H_2O.

Um noch das Verhalten des Salzes $CuSO_4 . H_2O$ weiter zu verfolgen, wurde folgender Versuch angestellt. Der Rückstand des letzten Versuches wurde gemengt mit Kupfersulfat, das durch etwa sechsstündiges Erhitzen von $CuSO_4 . 5\,H_2O$ bei 120° erhalten war. Die Gesamtmenge betrug 40 g. Diese wurde im Druckapparat festgepresst — 20000 kg Gesamtdruck — und dann die Änderung von Druck und Temperatur mit der Zeit beobachtet, nachdem die Heizung angestellt war. Oberhalb 150° sank der Druck stark. Durch Kurbeln wurde er wieder erhöht. Die alsdann bei höheren Temperaturen erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 8 und Fig. 12. Die Druckkurve zeigt zwei deutliche

[1]) Gerlach, Zeitschr. d. anal. Chemie **26**, 435 (1887).

Tabelle 8.

$CuSO_4 . H_2O$. Erwärmung.

Zeit in 1/2 Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in 1/2 Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg
0	185°	13·94	6	251°	13·02
1/2	191	13·88	1/2	256	12·90
1	197	13·86	7	261	12·79
1/2	203	13·83	1/2	266	12·68
2	209	13·80	8	271	12·49
1/2	215	13·77	1/2	276	12·35
3	221	13·68	9	280	12·00
1/2	226	13·59	1/2	284	11·75
4	231	13·48	10	288	11·46
1/2	236	13·36	1/2	292	11·17
5	241	13·25	11	296	10·89
1/2	246	13·13	1/2	300	10·61

Fig. 12. Erwärmungskurve von $CuSO_4 . H_2O$.

Knicke, die bei 215° und 270° liegen. Nach dem Herausdrücken aus dem abgekühlten Druckapparat zeigte sich, dass durch die Abflussöffnungen in den unteren Holzzylinder **nichts** hindurchgepresst war. Die eine Eisenplatte zeigte sich an ihrer Oberfläche etwas verkupfert. Die beiden Temperaturen von 215° und 270° stimmen gut überein mit

Erhitzungskurven, die von K. Friedrich[1]) von Kupfervitriol aufgenommen sind. Der Teil der Kurven, der hier in Betracht kommt, ist in Fig. 13 abgebildet. Die beiden Versuchsreihen stimmen darin überein, dass zwischen 200° und 300° zwei Unstetigkeiten auftreten. Die Kurven sind Erhitzungsgeschwindigkeitskurven, aufgenommen bei Atmosphärendruck. Unter 200° weichen sie wohl infolge geringer Verschiedenheit in den äusseren Versuchsbedingungen voneinander ab. Bis zu dieser Temperatur ist das $CuSO_4 . 5H_2O$ so weit zersetzt, dass nur noch $CuSO_4 . H_2O$ vorliegt. Die beiden Unstetigkeiten bei 215° und 270° sind demnach auf Zersetzung dieses Hydrates zurückzuführen. Aus Rücksicht auf den Apparat wurden keine weiteren Versuche, die diese Frage entscheiden könnten, ausgeführt. Es ist möglich, dass ausser dem Hydrat $CuSO_4 . H_2O$ noch eines, vielleicht $CuSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ besteht, ausserdem erscheint es höchst wahrscheinlich, dass die Löslichkeitskurve des $CuSO_4$ rückläufig wird, wodurch die von Smits bei Na_2SO_4 gefundenen kritischen Erscheinungen auch zwischen Wasser und $CuSO_4$ auftreten würden.

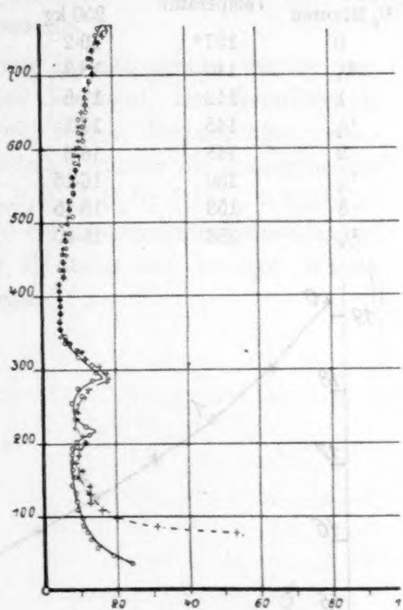


Fig. 13. Erhitzungsgeschwindigkeitskurve von Kupfervitriol (Friedrich).

Carnallit $KCl . MgCl_2 . 6H_2O$.

Auch für die Untersuchung wasserhaltiger Doppelsalze ist der heizbare Druckapparat gut zu benutzen. Als Beispiel soll der Carnallit angegeben werden, dessen Schmelzpunkt zu 167·7° von van't Hoff bestimmt wurde. Reiner Carnallit von Neustassfurt, den ich durch Vermittelung von Prof. Precht der Liebenswürdigkeit von Dr. Stolle verdanke, wurde im Druckapparat erhitzt. Die Resultate zeigt Fig. 14 und Tabelle 9. Bei 168° findet der ungemein steile Abfall der Druckkurve statt, was darauf zurückzuführen ist, dass sehr viel Mutterlauge

[1]) Friedrich, Metallurgie, 1911, 327; Stahl und Eisen, 1911, 3 und Centralblatt f. Mineral., Geol. u. Paläont., 1912, 210.

Tabelle 9.

Carnallit. Erwärmung.

Zeit in ½ Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in ½ Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	137°	19·2	4	159°	15·05
½	140	18·3	½	162	14·75
1	142	17·6	5	163	14·58
½	145	17·1	½	165	14·38
2	148	16·6	6	167	14·18
½	150	16·15	½	168	13·60
3	153	15·75	7	169	0·40
½	156	15·40			

Fig. 14. Erwärmungskurve von Carnallit $KClMgCl_2 . 6H_2O$.

ausgepresst werden kann. Es wurde alsdann der Druck durch Kurbeln wieder erhöht. Der Rückstand war Chlorkalium. Die Übereinstimmung der Schmelztemperatur mit der von van't Hoff bestimmten ist recht gut.

Vorstehende Untersuchungen über wasserhaltige Salze zeigen, dass der Versuchsapparat und die Methode sich gut für die Bestimmung der Schmelzpunkte wasserhaltiger Salze eignen. Ein erster Versuch erlaubt sogleich eine Orientierung, die durch weitere Versuche mit engeren

Temperaturgrenzen erweitert werden kann. Auch Versuche an Salzmischungen hatten guten Erfolg, worüber demnächst berichtet werden soll.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe des früher beschriebenen Druckapparates wurden verschiedene Schmelzpunkte von Hydraten bestimmt. Der Schmelzpunkt von Gips wurde in Übereinstimmung mit älteren Bestimmungen gefunden; ebenso der von Carnallit. Neu bestimmt wurden die inkongruenten Schmelzpunkte von $Na_2CO_3 . H_2O$; $Na_2B_4O_7 . 5 H_2O$; $CuSO_4 . 5 H_2O$ und $CuSO_4 . 3 HO$. Von $CuSO_4 . H_2O$ wurde ein inkongruenter Schmelzpunkt und die Bildung eines unbekannten Hydrates mit weniger Wasser ($CuSO_4 . {}^1/_2 H_2O$) wahrscheinlich gemacht.

Über die Umwandlungspunkte von $AgNO_3$, NH_4NO_3 und KNO_3.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

In der vorhergehenden Mitteilung ist gezeigt, wie der angegebene elektrisch heizbare Druckapparat sehr gute Dienste leistet beim Auffinden von Schmelzpunkten wasserhaltiger Salze. Ebenso kann er auch dazu dienen, die Umwandlungspunkte chemischer Körper aufzufinden. So wurden nicht nur bis jetzt gefundene Umwandlungen bestätigt, sondern auch neue aufgefunden, die nach den bisherigen Methoden nicht zu bestimmen waren.

Die Versuche wurden zunächst an den Salzen $AgNO_3$, KNO_3 und $NH_4.NO_3$ vorgenommen, von denen schon lange mehrere Formen und ihre Umwandlungstemperaturen bekannt sind. Für KNO_3 wurde hierbei ein weiterer Umwandlungspunkt festgestellt.

Wie früher auseinandergesetzt, besteht das Verfahren darin, festzustellen, wie sich der Druck, der durch einen Stempel auf eine eingeschlossene Masse ausgeübt wird, mit der Temperatur ändert. Es wird durch eine konstante Energiequelle der unter Druck befindliche Stoff erwärmt und Druck und Temperatur mit der Zeit beobachtet. Aus den früher erörterten Gründen war nicht ohne weiteres zu ersehen, welche Resultate sich bei Benutzung des angegebenen Apparates an Stoffen ergeben mussten, die Umwandlungserscheinungen zeigen. Aus diesem Grunde wurden die drei Nitrate von Silber, Ammonium und Kalium, deren Umwandlungen mehrfach bestimmt sind, mit dem Apparate untersucht.

Hierbei zeigte sich, dass die Umwandlungen sich in einigen Fällen durch eine plötzliche Druckänderung bei der Umwandlungstemperatur äusserten. In anderen Fällen jedoch änderte sich nur die Richtung des Druckes mit der Zeit (bzw. Temperatur). In jedem Falle aber war die Umwandlungstemperatur sehr deutlich festzustellen.

Nach der neuen Theorie von Smits[1]) sollte sich eine Umwandlung in verschiedener Art äussern, je nachdem wie sich das innere Gleichgewicht, das sich beim Umwandlungspunkt sprunghaft ändert, schon vorher mit der Temperatur verschiebt. In den Fig. 15 und 16 sind einige Figuren von Smits wiedergegeben, die das Verhalten erläutern sollen. Derartige Kurven erhält man aber nur, wenn die Gleichgewichte sich momentan einstellen. An experimentellen Beispielen ist von Smits gezeigt worden, wie sich die Schmelzpunkte ändern, wenn die Abkühlung oder Erwärmung so rasch vor sich geht, dass das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann. Alsdann erhält man Abkühlungskurven oder Erwärmungskurven, wie sie sonst nur Gemische zeigen. Ganz gleichartig ist das Verhalten eines Körpers mit einem Umwandlungspunkt. Auch dieses kann zu Beobachtungen Veranlassung geben, die sonst nur Gemische zeigen. Die Umwandlungstemperatur insbesondere verschiebt sich mit den Vorbedingungen des Versuches, indem ausserdem die sprunghafte Änderung verschwindet, die beim unären Umwandlungspunkt — d. i. bei dem Umwandlungspunkt, der bei vollständigem inneren Gleichgewicht auftritt. Der Umwandlungspunkt kommt nur durch eine Richtungsänderung in der mit der Temperatur beobachteten Eigenschaft — hier dem Druck — zum Ausdruck. Die folgenden Mitteilungen zeigen, dass die meisten Umwandlungen nach der angegebenen neuen Methode sich durch eine Richtungsänderung anzeigen, deren Bedeutung noch dadurch besonders klar wird, dass sie sowohl beim Erwärmen wie beim Abkühlen auftritt.

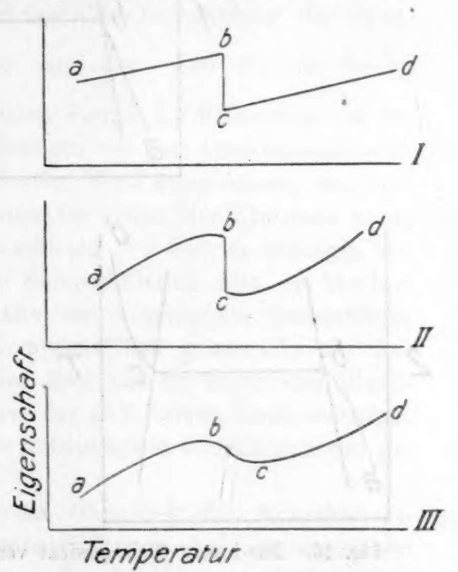


Fig. 15. Eigenschaftsänderung eines enantiotropen Stoffes.

[1]) Es ist merkwürdig, dass in den Angriffen, die diese logische Fortsetzung der klassischen Darstellung von Roozeboom über Mischkristalle bei seiner Anwendung auf innere Gleichgewichte gefunden hat, niemals die sichere Grundlage und das wesentlich Neue der Theorie von Smits gewürdigt wird. Die Einwände sind schon aus diesem Grunde haltlos.

Beobachtete man bei den angegebenen Versuchen wirklich nur die Druckänderung eines Körpers mit Änderung der Temperatur, so würden, da sich der Zustand eines Stoffes durch die Variabeln Druck (P),

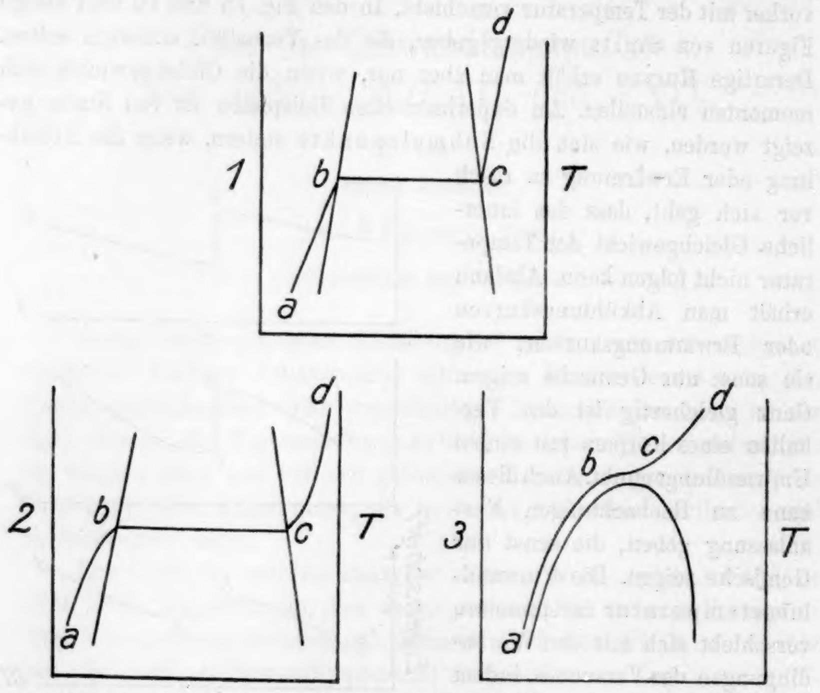


Fig. 16. Das innere Gleichgewicht verschiedener enantiotroper Stoffe.

Temperatur (T) und Volumen (V) ausdrücken lässt, die bekannten Gleichungen Gültigkeit haben

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv,$$

woraus folgt $$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

also $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

oder, da $\frac{\partial p}{\partial T}$ der Spannungskoeffizient, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\frac{1}{v}$ der Ausdehnungskoeffizient und $-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)\frac{1}{v}$ der Kompressibilitätskoeffizient ist:

$$\text{Spannungskoeffizient} = \frac{\text{Ausdehnungskoeffizient.}}{\text{Kompressibilitätskoeffizient.}}$$

Würde also der wahre Druck der untersuchten Substanz mit der Temperatur, also auch die Grösse $\frac{\partial p}{\partial T}$ beobachtet, so könnte man daraus die Kompressibilität berechnen, wenn der Ausdehnungskoeffizient bekannt wäre und umgekehrt.

Macht man nun die Annahme, dass für die angegebenen Versuche, wenigstens in qualitativer Beziehung eine Beobachtung des Spannungskoeffizienten $\frac{\partial p}{\partial T}$ vorliegt, so zeigt sich, dass für die beiden verschiedenen Formen des untersuchten Stoffes die Richtungen der beobachteten Drucktemperaturkurve abhängen von den Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitätskoeffizienten. Wird angenommen, dass sich für den Stoff der Ausdehnungskoeffizient der beiden Modifikationen wenig ändert, so ist die Richtung der beobachteten *P-T*-Kurven abhängig von der Kompressibilität. Mit wachsender Kompressibilität wird der absolute Wert des Spannungskoeffizienten, also der Neigung der beobachteten Kurve kleiner, mit verminderter Kompressibilität grösser. In der Anwendung auf die beobachteten Kurven lässt sich die durch den Druckverlust der Presse bewirkte Änderung der *P-T*-Kurven berücksichtigen. Die Reibung des Kolbens und andere Zufälligkeiten können aber nur geschätzt werden.

Die gemachte Annahme von der Gleichheit der Ausdehnungskoeffizienten der beiden Modifikationen trifft nun aber nur angenähert zu, so dass hierdurch die Auslegung der Resultate, aus Mangel an genauen Daten der Ausdehnungskoeffizienten noch ungenauer wird. Bei der späteren Mitteilung über die untersuchten Metalle ist hierauf weiter eingegangen. Es besteht die Absicht, die Untersuchung in dieser Hinsicht auszudehnen.

Silbernitrat.

Die Versuche, die Umwandlungstemperatur des Silbernitrats zu bestimmen, wurden derart angestellt, dass etwa 50 g kristallisiertes $AgNO_3$ in den Druckzylinder gebracht und zwischen den beiden massiven Stempeln zunächst mit einem hohen Druck (20000 kg) zusammengepresst wurden. Darauf wurde der Druck verringert, die Heizung angestellt und von Minute zu Minute Temperatur und Druck beobachtet. Die in dem massgebenden Temperaturintervall beobachteten Werte sind in den Tabellen 10 und 11 und in der Fig. 17 wiedergegeben. Wie die Figuren zeigen, ist die Umwandlung ziemlich sprunghaft, erstreckt sich aber

Tabelle 10.

Versuch 195. Erwärmung von $AgNO_3$. Umwandlungsintervall: 151°—171°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	122°	14·78	14	155°	14·90
1	125	14·82	15	157	14·63
2	128	14·88	16	159	14·00
3	131	14·92	17	161	13·63
4	133	14·95	18	163	13·34
5	135	15·00	19	165	13·13
6	138	15·01	20	167	12·95
7	140	15·02	21	169	12·78
8	142	15·04	22	171	12·70
9	145	15·06	23	172	12·71
10	147	15·06	24	174	12·71
11	149	15·07	26	178	12·71
12	151	15·07	29	183	12·67
13	153	15·04			

Tabelle 11.

Versuch 196. Abkühlung von $AgNO_3$. Umwandlungsintervall: 144°—136°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	169°	19·1	14	132°	15·60
1	166	18·58	15	129	15·32
2	163	18·00	16	127	15·01
3	159	17·41	17	125	14·75
4	155	16·80	18	123	14·49
5	152	16·29	19	121	14·20
6	149	15·77	20	118	13·88
7	146	15·31	21	116	13·63
8	144	15·20	22	114	13·40
9	142	15·50	23	113	13·17
10	140	16·10	24	111	12·92
11	138	16·19	25	109	12·67
12	136	16·09	26	107	12·43
13	134	15·85			

über ein gewisses Temperaturintervall. Bei der Erwärmung hält sich bis 151° der Druck ziemlich konstant, fällt dann stark und wird allmählich wieder bei 171° ziemlich konstant. Die senkrechte Linie, die etwa bei 157° gezogen ist, soll den Verlauf andeuten, den der Druck nehmen könnte, wenn die Umwandlung eine plötzliche wäre. Es ist ganz klar, dass diese Unstetigkeit der Druckkurve der Umwandlung entspricht, die nach verschiedenen Methoden zwischen 159·2° und 159·8° gefunden wurde. Bei diesem Versuch ist die Erwärmung so

rasch, dass sich die Umwandlung nicht bei konstanter Temperatur, sondern in einem Intervall vollzieht. Die zweite Kurve der Fig. 17 gibt die Resultate der Abkühlung wieder. Nach dem Erwärmen auf über 185° wurde der elektrische Ofen entfernt, und der Apparat wieder unter Druck gesetzt. Alsdann wurde wieder Temperatur und Druck mit der Zeit beobachtet. Es zeigt sich zunächst ein geradliniges Fallen des Druckes. Bei 144° steigt dann der Druck, erst stärker, dann schwächer, um von 136° an wieder geradlinig zu fallen. Zwischen 144° und 136° liegt also jetzt die Umwandlungstemperatur, etwa bei 141°,

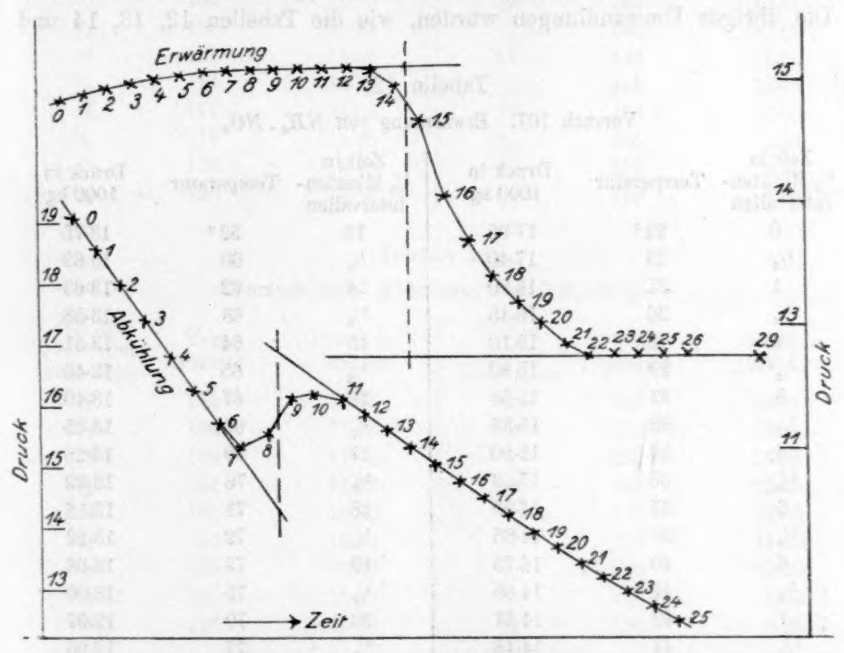


Fig. 17. Erwärmungs- und Abkühlungskurve von $AgNO_3$.

wie dieses die gezogene Senkrechte angibt. Die Umwandlungstemperatur liegt also jetzt etwa 16° tiefer als beim Erwärmen. Derartige Verschiedenheiten in den Temperaturen, die auf dieselbe Umwandlung zurückzuführen sind, kennt man seit längerer Zeit. Ihre Erklärung finden sie in der neuen Theorie von Smits. Bei der Abkühlungskurve ist der vollständig geradlinige Verlauf der Druckkurve vor und nach der Umwandlung besonders beachtenswert, wobei eine starke Richtungsänderung besteht.

Bei einem anderen Versuch mit Silbernitrat wurden qualitativ die gleichen Kurven erhalten. Die Unstetigkeit der Abkühlungskurve er-

streckte sich über ein grösseres Temperaturintervall und lag zwischen 150° und 140°, fand also bei etwas höherer Temperatur als bei dem vorher angegebenen Versuche statt.

Ammoniumnitrat.

Das Ammoniumnitrat kommt in fünf Formen vor, deren Umwandlungstemperatur bei 1) —16°, 2) 31°—36°, 3) 81°—87° und 4) 122·6° bis 129·5°. Die erste bei —16° auftretende Umwandlung, die erst kürzlich gefunden wurde, liess sich mit dem Druckapparat nicht bestimmen[1]). Die übrigen Umwandlungen wurden, wie die Tabellen 12, 13, 14 und

Tabelle 12.

Versuch 107. Erwärmung von $NH_4 . NO_3$.

Zeit in 1/2 Minutenintervallen	Temperatur	Druck in 1000 kg	Zeit in 1/2 Minutenintervallen	Temperatur	Druck in 1000 kg
0	22°	17·95	13	59°	13·75
1/2	23	17·40	1/2	60	13·69
1	25	16·90	14	62	13·63
1/2	26	16·45	1/2	63	13·58
2	28	16·10	15	64	13·51
1/2	29	15·80	1/2	65	13·45
3	31	15·58	16	67	13·40
1/2	32	15·38	1/2	68	13·35
4	34	15·20	17	69	13·28
1/2	36	15·09	1/2	76	13·22
5	37	14·95	18	71	13·18
1/2	38	14·85	1/2	72	13·12
6	40	14·75	19	73	13·06
1/2	41	14·65	1/2	75	13·00
7	42	14·57	20	70	12·97
1/2	44	14·48	1/2	77	12·90
8	46	14·40	21	78	12·87
1/2	47	14·34	1/2	79	13·00
9	49	14·28	22	80	13·31
1/2	50	14·19	1/2	81	13·58
10	51	14·13	23	82	13·82
1/2	52	14·07	1/2	83	14·02
11	54	14·00	24	84	14·22
1/2	56	13·94	1/2	85	14·40
12	57	13·87	25	86	14·57
1/2	58	13·81			

[1]) Es würde keine Schwierigkeiten machen, den Druckapparat auch für Kälteversuche einzurichten. (Vgl. die folgende Mitteilung über Zinn.)

Tabelle 13.

Versuch 104. Erwärmung von $NH_4.NO_3$

Zeit	Temperatur	Druck in 500 kg	Zeit	Temperatur	Druck in 500 kg
0	76°	11·30	9	128	14·55
1	81°	11·33	1/2	131	14·25
2	86	11·43	10	134	14·14
3	93	11·73	1/2	136	14·07
4	99	12·40	11	138	14·01
1/2	103	12·80	1/2	141	13·96
5	105	13·10	12	143	13·65
1/2	108	13·35	1/2	146	12·80
6	111	13·63	13	148	11·50
1/2	114	13·90	1/2	151	10·80
7	117	14·05	14	153	10·00
1/2	119	14·25	1/2	155	9·30
8	122	14·48	15	157	8·75
1/2	125	14·53	1/2	159	8·50

Tabelle 14.

Versuch 105. Abkühlung von $NH_4.NO_3$.

Zeit in 1/2 Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in 1/2 Minuten-intervallen	Temperatur	Druck in 250 kg
0	135°	17·65	1/2	127	14·95
1/2	134	17·48	5	126	14·58
1	133	17·25	1/2	125	14·22
1/2	132	17·02	6	124	13·55
2	131	16·82	1/2	123	12·55
1/2	130	16·60	7	123	11·40
3	129	16·20	1/2	122	10·20
1/2	129	15·80	8	121	9·30
4	128	15·35	1/2	120	8·35

15 sowie die Fig. 18 angeben, beim Erwärmen und beim Abkühlen gefunden. Die Untersuchung wurde in gleicher Art wie vorher angestellt: 50 g von chemisch reinem Ammoniumnitrat wurden in den Druckzylinder gepresst und nach dem Beginn des Erwärmens Druck und Temperatur mit der Zeit beobachtet. Der Druck war bei dem ersten Versuch viermal so gross wie sonst (1 Teilstrich = 1000 kg), beim zweiten doppelt so gross (1 Teilstrich = 500 kg). Der erste Versuch zeigt, dass zwischen 26° und 46° eine erste deutliche Umwandlung eintritt. Verlängert man die geraden Linien, die die Druckänderung vor und nach diesen Temperaturen angeben, so erhält man einen Schnittpunkt (p), der der Temperatur von 31° entspricht, also auf die be-

Tabelle 15.

Versuch 145. Abkühlung von $NH_4 . NO_3$.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	80°	13.52	15	63	11.50
1	78	13.09	16	62	13.40
2	77	12.69	17	62	14.35
3	76	12.30	18	61	14.82
4	75	11.99	19	61	15.00
5	74	11.68	20	60	14.94
6	73	11.38	21	60	14.70
7	72	11.09	22	59	14.39
8	71	10.83	23	58	14.08
9	70	10.58	24	57	13.80
10	69	10.35	25	56	13.48
11	68	10.10	26	55	13.20
12	66	9.85	27	54	12.91
13	65	9.60	28	53	12.15
14	64	9.95			

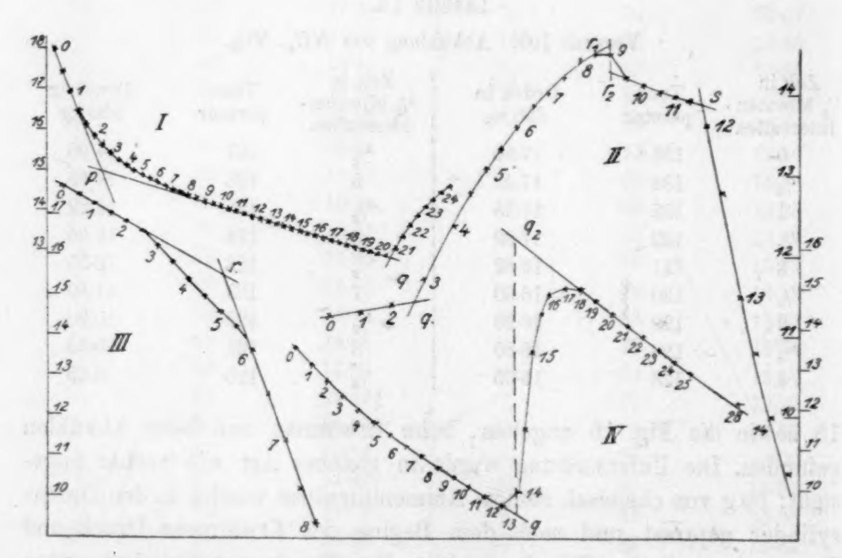


Fig. 18. Erwärmungs- und Abkühlungskurve von NH_4NO_3.

kannte Umwandlung bei 31°—36° zurückzuführen ist. Die Druckänderung ist hier also nicht sprunghaft, sondern allmählich, und die Umwandlungstemperatur kann graphisch gefunden werden durch Aufsuchung des Schnittpunktes (p) der Geraden, die die Druckänderung vor und nach dem Umwandlungsintervall angeben. Die zweite Um-

wandlung erfolgt plötzlich, jedoch auch nicht sprunghaft, bei 78°. Hier befindet sich ein scharfer Knick (q) in der Druckkurve, indem sie plötzlich ansteigt. Wird ein geringerer Druck bei dem Versuch benutzt, so ist das Ansteigen des Druckes bei dieser Umwandlung so stark, dass bald die Grenze der Skala überschritten ist. Aus diesem Grunde wurde der angegebene starke Druck gewählt. Die Umwandlungstemperatur liegt also bei 78°, statt bei 81°—87° nach früheren Versuchen. In einem zweiten Versuch wurden 50 g von chemisch reinem Ammoniumnitrat in gleicher Art untersucht, aber ein geringerer Druck angewandt. Die Erwärmung wurde bis zum Schmelzen des Ammoniumnitrats fortgesetzt. Das Resultat zeigt der zweite Kurvenzug, wobei auf die Umwandlung bei 31° keine Rücksicht genommen wurde. Infolge des geringeren Druckes steigt jetzt die Druckkurve von der Umwandlung von $NH_4 . NO_3$ in q. Alsdann findet wieder der plötzlich stärkere Anstieg des Druckes statt, jetzt bei etwa 90°. Der Anstieg ist zunächst geradlinig, wird bei 122° geringer und ändert sich bei 128° sprunghaft, wenn auch nicht sehr stark (r), darauf bleibt der Druck, indem er etwas sinkt, gradlinig bis zu dem Schmelzpunkt von $NH_4 . NO_3$, der sich bei 142° durch sehr starkes Fallen des Druckes anzeigt. Dieses ist auf das Auspressen von flüssigem $NH_4 . NO_3$ zurückzuführen. Die beiden Umwandlungspunkte dieser Kurve stehen in genauer Übereinstimmung mit den früher hierfür gefundenen Temperaturen. Der Schmelzpunkt liegt erheblich tiefer (141°) als der für Ammoniumnitrat unter Atmosphärendruck gefundene (168°). Dieses ist auf den — einseitigen — Druck zurückzuführen, da ein solcher stets eine Temperaturerniedrigung bedingt. Auch in den Abkühlungskurven wurden die Unstetigkeiten der Druckkurve in den Umwandlungspunkten gefunden, indem auf die Auffindung der Umwandlung bei 31°—36° verzichtet wurde, da die Abkühlung der Druckzylinder bei dieser Temperatur eine äusserst langsame ist. Die Resultate zeigen die Kurven III und IV. Der Druck ist jetzt geringer als bei den beiden vorhergehenden Versuchen. Die Umwandlung bei der höheren Temperatur ist auch in der Abkühlung nicht durch eine sprunghafte Änderung gekennzeichnet. Wie die Figur zeigt, fällt der Druck geradlinig bis zur Temperatur von 131°, ändert sich dann stärker etwas unregelmässig bis 124° und fällt alsdann wieder geradlinig. Die beiden Geraden schneiden sich im Punkte r, der einer Temperatur von 126° entspricht, in Übereinstimmung mit früheren Resultaten. Der nächste Umwandlungspunkt gibt aber zu einer Druckänderung Veranlassung, die sprunghaft ist. Nach ziemlich geradlinigem Temperaturabfall bis 65° steigt der Druck plötzlich erheblich

und geht alsdann bei 60° wieder in einen gleichmässigen Abfall über. Die Umwandlungstemperatur ist erheblich tiefer als die früher gefundene. Zieht man die Senkrechte q, so entspricht diese der Temperatur von 64°. Zu beachten ist hier allerdings, dass sicherlich die in dem schweren Eisenzylinder bei 65° gemessene Temperatur auch die des eingepressten Ammoniumnitrats ist, dass es jedoch nicht feststeht, ob nicht jetzt ein Temperaturanstieg, der auf eine Unterkühlung zurückzuführen ist, erfolgt und der natürlich mit der benutzten Art der Temperaturmessung nicht bestimmt werden kann. Nach einiger Zeit hat allerdings dann sicherlich das Ammoniumnitrat wieder die Temperatur des Druckzylinders erlangt, da dessen Wärmeinhalt ein sehr viel grösserer als der des Salzes ist.

Aus dem Vorhergehenden geht also hervor, dass sich Umwandlungen nicht nur durch Unstetigkeiten, sondern auch durch blosse Richtungsänderungen der Druckkurven anzeigen können. Die Unstetigkeit beim Umwandlungspunkt äussert sich in dem Falle durch Änderung des Spannungskoeffizienten $\frac{\partial p}{\partial T}$, der aus einem konstanten Werte vor der Umwandlung (geradlinige Druckkurve) übergeht in einen anderen konstanten Wert. Der Schnittpunkt der geraden Drucklinien entspricht der Umwandlungstemperatur, wie er nach anderen Versuchen gefunden wurde.

Kaliumnitrat.

Von KNO_3 kennt man bis jetzt zwei Formen, deren Umwandlungstemperatur nach verschiedenen Methoden zwischen 121·5° und 129·5° gefunden wurde: rhombisch → 121·5°—129·5° → rhomboedrisch. Die im folgenden angegebenen Druckversuche zeigten nun, dass KNO_3 noch eine Umwandlung besitzt, die etwa bei 150° liegt. In zwei unter verschiedenen Drucken angestellten Versuchen wurden diese Umwandlungen gefunden. Die Resultate sind in den Tabellen 16, 17, 18 und 19 und den Fig. 19 und 20 wiedergegeben.

Die Fig. 19 bezieht sich auf den höheren Druck, wie die Tabellen 16 und 17 angeben. Verbindet man die Punkte miteinander, so ergeben sich für beide Kurvenzüge deutlich drei gerade Linien, die mehr oder weniger allmählich ineinander übergehen. Der Schnittpunkt der Linien, der der niederen Temperatur zugehört (p), liegt bei der Erwärmungskurve bei 129°, bei der Abkühlungskurve bei 133°. In beiden Fällen ist der Richtungswechsel der Druckkurven plötzlich und bei der Abkühlung noch schärfer als bei der Erwärmung. Es hängt das damit zusammen, dass der Druck bei der Erwärmung sehr viel höher (Skala:

Tabelle 16.

KNO_3; Erwärmung. Versuch 118. Umwandlungspunkt p: 129°.
Umwandlungsintervall q: 147°—153°. Schnittpunkt: 149°.

Zeit (Intervalle von ½ Minute)	Temperatur	Druck in 1000 kg	Zeit (Intervalle von ½ Minute)	Temperatur	Druck in 1000 kg
0	109°	16·80		139°	11·15
	112	16·40	7	141	10·68
1	114	15·95		143	10·20
	116	15·55	8	145	9·80
2	118	15·15		147	9·47
	121	15·75	9	149	9·17
3	123	14·35		151	9·07
	125	13·98	10	153	9·00
4	122	13·57		155	8·93
	130	13·10	11	157	8·84
5	137	12·60		159	8·75
	134	12·10	12	161	8·66
6	137	11·65		163	8·56

Tabelle 17.

KNO_3; Abkühlung. Versuch 119. Umwandlungsintervall q: 149°—140°.
Schnittpunkt: 146°. Umwandlungspunkt p: 133°.

Zeit (Intervalle von ½ Minute)	Temperatur	Druck in 1000 kg	Zeit (Intervalle von ½ Minute)	Temperatur	Druck in 1000 kg
0	153°	18·30		139°	12·02
	152	17·65	8	138	11·79
1	151	17·00		137	11·55
	150	16·40	9	137	11·33
2	149	15·75		136	11·12
	148	15·25	10	135	10·90
3	147	14·80		134	10·59
	146	14·40	11	133	10·29
4	145	14·03		132	9·99
	144	13·71	12	132	9·57
5	144	13·40		131	9·05
	143	13·10	13	130	8·57
6	142	12·81		129	8·05
	141	12·53	14	128	7·60
7	140	12·28		127	7·18

1 Teilstrich = 1000 kg) ist als bei der Abkühlung (Skala: 1 Teilstrich = 500 kg). Die Änderung des Spannungskoeffizienten ist naturgemäss bei geringerem Druck grösser als bei hohem. Ausser dieser

Tabelle 18.

KNO_3; Erwärmung. Versuch 193. Umwandlungstemperatur p: 127°.
Umwandlungsintervall q: 133°—158°. Schnittpunkt: 142°.

Zeit (Intervalle von ½ Minute)	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit (Intervalle von ½ Minute)	Temperatur	Druck in 250 kg
0	107°	15·00		143°	11·80
	110	14·90	6	146	12·00
1	113	14·79		148	12.48
	117	14·70	7	152	13·08
2	120	14·61		155	13·87
	123	14·52	8	158	14·70
3	126	14·42		161	15·55
	130	13·70	9	164	16·50
4	133	12·70		168	17·47
	136	11·97	10	171	18·30
5	139	11·85			

Tabelle 19.

KNO_3; Abkühlung. Versuch 194. Umwandlungstemperatur p: 126°.
Umwandlungsintervall q: 154°—139°. Schnittpunkt: 152°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	176°	19·70	16	129°	10·89
1	172	19·02	17	127	10·53
2	169	18·29	18	125	8·60
3	166	17·41	18·5	124	7·93
4	162	16·70	19	123	7·30
5	159	15·98	19·5	122	6·67
6	156	15·38	20	121	6·30
7	153	14·80	20·5	120	6·17
8	150	14·28	21	119	6·18
9	147	13·74	21·5	118	6·21
10	145	13·20	22	117	6·25
11	142	12·80	22·5	116	6·28
12	139	12·40	23	115	6·27
13	137	11·99	24	114	6·27
14	134	11·60	27	110	6·22
15	132	11·21			

Umwandlung, die schon bekannt war (121·5—129·5°), zeigen aber beide Kurven noch eine zweite Umwandlung an, die auf der Erwärmungskurve zwischen 147° und 153° und auf der Abkühlungskurve zwischen 149° und 140° liegt. Der Schnittpunkt (q) der Druckgeraden liegt bei den Temperaturen 149° und 146°. Es kann keinem Zweifel unterliegen,

dass diese Knickpunkte wirklich auf eine Umwandlung von KNO_3 zurückzuführen sind.

Zur Bestätigung wurde der Versuch wiederholt, indem der Druck niedriger gewählt wurde (Skala: 1 Teilstrich = 250 kg). Die Fig. 20 zeigt das Resultat, wie es in den Tabellen 18 und 19 wiedergegeben ist. In der Erwärmungskurve findet ein deutlicher Richtungswechsel des Druckes bei der Temperatur 127° der früher bekannten ersten Umwandlung statt, indem der Druck, der vorher ziemlich wenig fiel, plötzlich

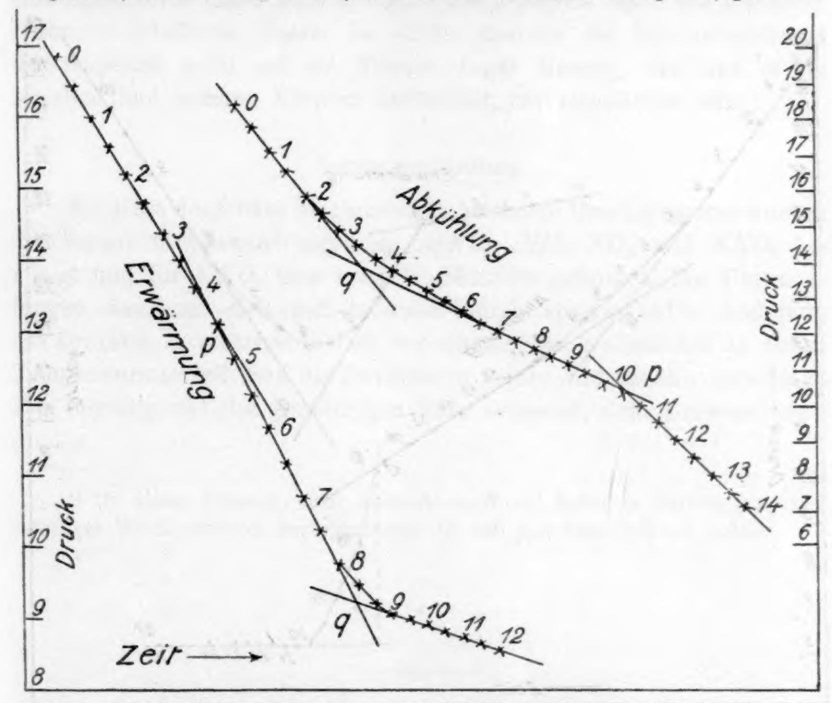


Fig. 19. Erwärmungs- und Abkühlungskurven von KNO_3.

stärker sinkt. Darauf aber beginnt bei 133° der Druck weniger stark zu sinken, bleibt ½ Minute lang konstant und steigt dann anfänglich schwach, von 152° an stark an. Die Druckkurve wird wieder gradlinig. Es zeigt also dieser Kurvenzug eine deutliche Umwandlung zwischen 133° und 152° an. Der Schnittpunkt der geradlinigen Druckkurven (q) entspricht der Temperatur von 142°. Auch die Abkühlungskurve zeigt deutlich beide Umwandlungen, die bei höherer Temperatur äussert sich durch einen Richtungswechsel der Druckkurve zwischen 157° und 139° mit dem Schnittpunkt (q) bei 151°, die untere kommt durch eine mehr sprunghafte Änderung zwischen 127° und 121° zum Ausdruck.

Diese Versuche zeigen deutlich, wie durch den Anfangsdruck die Beobachtung der Umwandlung beeinflusst wird, wie insbesondere eine sprunghafte Änderung (p), die bei niederem Druck beobachtet wird, in eine solche, die durch einen Richtungswechsel der Druckkurve zum Ausdruck kommt, gewandelt werden kann.

Bei dem ersten Versuche wurde noch folgendes beobachtet. Der Versuch fand unter starkem Druck statt, und es war eine Unterlagscheibe benutzt, die seitlich vier kleine Auskerbungen hatte. Diese sollten

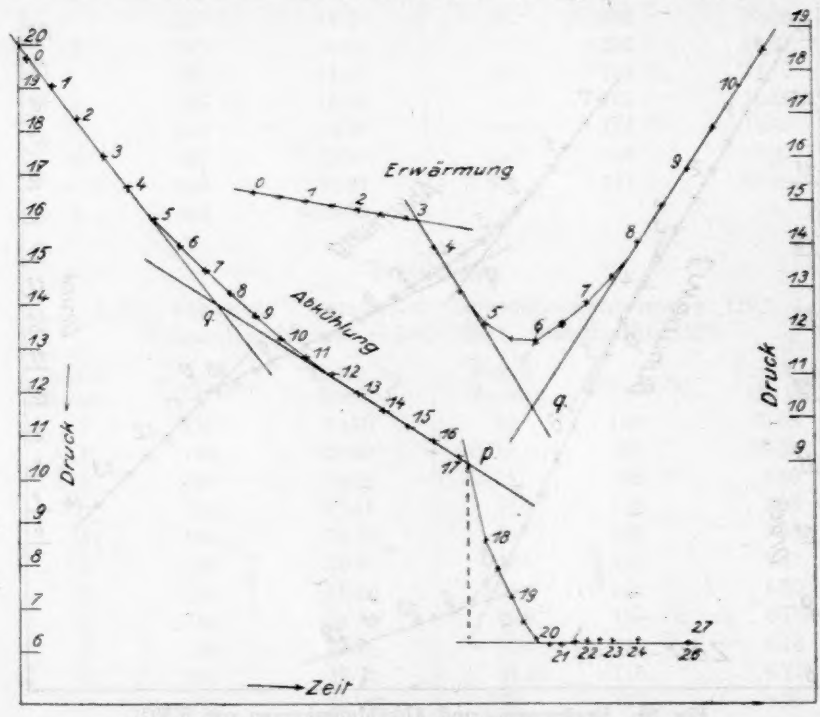


Fig. 20. Erwärmungs- und Abkühlungskurven von KNO_3.

früher dem Zwecke dienen, flüssige Anteile in den unteren Hohlzylinder auszupressen, der zu diesem Zwecke ebenfalls vier Rillen hatte, die die Verbindung mit dem inneren Hohlraum herstellten. Nachdem nun der erste Erwärmungsversuch beendet war, wurde versucht, bei einer Temperatur, die jedenfalls tiefer als 180°, den hohen Druck wieder durch Kurbeln herzustellen. Hierbei zeigte sich, dass dieses nicht möglich war, sondern dass die Kurbel ständig weitergedrückt werden konnte. Nach dem Herausnehmen des Stempels und des Salpeters am Schluss des Versuches zeigte sich, dass dieser zum Teil in einem zusammenhängenden

Stück herausgepresst war, das sich schlauchförmig zusammengelegt hatte. Die Verschlingungen hatten durchaus das Aussehen von einem flüssig gewesenen schlauchförmigen Gebilde. Bei dem Kurbeln bei 180° war also durch den einseitigen Druck auf die kleinen Seitenöffnungen der Unterlage der Salpeter teilweise geschmolzen und alsdann in den unteren Zylinder gepresst, was theoretisch lange bekannt ist. Der Schmelzpunkt war hierbei ausserordentlich, um ca. 150° erniedrigt. Die herausgedrückte Masse hatte durchaus das Aussehen einer aus flüssigem Zustande erhaltenen Masse. Es dürfte deshalb das Hindurchdrücken des Salpeters nicht auf ein Fliessen fester Massen, wie man es bei Metallen und anderen Körpern beobachtet, zurückzuführen sein[1]).

Zusammenfassung.

Mit Hilfe des früher beschriebenen heizbaren Druckapparates wurden die bekannten Umwandlungen an $AgNO_3$; $NH_4 . NO_3$ und KNO_3 bestätigt und für KNO_3 eine neue Modifikation gefunden. Die Umwandlungen äusserten sich nur teilweise durch sprunghafte Änderung des Druckes. In mehreren Fällen war die Änderung allmählich in einem Temperaturintervall, und die Druckkurve vorher und nachher geradlinig. Der Schnittpunkt der geradlinigen Teile entsprach dem Umwandlungspunkte.

[1]) Ob dieses Fliessen nicht vielleicht auch auf teilweise Verflüssigung und sofortiges Wiedererstarren zurückzuführen ist, soll hier nicht erörtert werden.

Über die Umwandlungserscheinungen der isomorphen Mischungen von *KCl–NaCl* und *AgCl–NaCl* und deren vollständiges Zustandsdiagramm.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

In seinen theoretischen Untersuchungen über die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen[1]) hat van Laar nachgewiesen, dass der Unterschied in den Schmelz- und Erstarrungskurven binärer Systeme mit Eutektikum, Übergangspunkt oder vollständiger Mischbarkeit auf der Veränderlichkeit in der Arbeitsgrösse liegt, die die Mischung der beiden Komponenten in der festen Phase erfordert. Er zeigte, dass die gleiche Formel für die Schmelzkurve der einander scheinbar so fernstehenden Typen gilt und dass einzig die Werte der Grössen α_1' und α_2', welche die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten in der festen Phase bedingen, für die Art der Kurven massgebend sind. Sind die Grössen α im Verhältnis zu den Schmelzwärmen der Komponenten gross, so erhält man ein Eutektikum, sind sie klein, einen kontinuierlichen Verlauf der Schmelz- und Erstarrungskurven. Im letzteren Falle jedoch tritt auch bei niederen Temperaturen eine Entmischung auf, indem sich eine Entmischungskurve ergibt, die von den reinen Komponenten im absoluten Nullpunkt beginnend, in der graphischen Darstellung (Temperatur-Zusammensetzung) immer konkav nach unten ist.

Man hat denn auch bei vielen isomorphen Mischungen von Salzen mit Schmelzpunktminimum eine derartige Entmischung bei niederer Temperatur experimentell festgestellt. Jedoch wurde bisher niemals der Verlauf im ganzen Gebiete gefunden. Immer musste man sich auf das mittlere Gebiet beschränken. Bei isomorphen Salzmischungen ohne Schmelzpunktminimum wurde bisher noch niemals eine Entmischung

---

[1]) van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 215—253 (1908); **64**, 257 bis 297 (1908).

der Mischkrystalle gefunden. Bei keiner experimentellen Arbeit ist aber darauf hingewiesen, dass diese Entmischungskurven in den Anfangspunkten der absoluten Temperatur, bezogen auf die reinen Komponenten, ihren Anfangs- und Endpunkt besässen.

Es erschien daher von Interesse, zu versuchen, ob mit dem früher angegebenen elektrisch heizbaren Druckapparat nach der neuen Versuchsmethode derartige Kurven aufzufinden seien. Zur Untersuchung wurden die bekannten Systeme $KCl-NaCl$ und $AgCl-NaCl$ herangezogen, ersteres mit Schmelzpunktminimum, letzteres ohne solches. Bei beiden waren die Versuche erfolgreich.

Das System $KCl-NaCl$.

Das System $KCl-NaCl$ ist mehrfach untersucht worden[1]. In der Figur 21 ist unter Benutzung der von Kurnakow und Žemcžuznyj gefundenen Werte das Zustandsdiagramm konstruiert. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines selbsttätig aufzeichnenden Registrierapparates gefunden und sind besonders in den Umwandlungspunkten genauer als die von Gemsky gefundenen. Die Umwandlungskurve ist ergänzt unter Benutzung der von mir gefundenen Punkte a, b, c und d.

Die Punkte a, b, c und d wurden erhalten, indem in dem elektrisch heizbaren Druckapparat die Mischungen in gleicher Art untersucht wurden, wie dieses in der vorhergehenden Mitteilung über $AgNO_3$, $NH_4.NO_3$ und KNO_3 angegeben ist. Die Resultate sind in den Tabellen 20—27 und den beiden Fig. 22 und 23 niedergelegt.

Tabelle 20.

Mischung: 19 $NaCl.KCl$. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 63—81°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	43°	14·27	9	86°	15·41
1	49	14·38	10	90	15·53
2	53	14·49	11	95	15·63
3	58	14·61	12	99	15·79
4	63	14·72	13	103	15·92
5	67	14·88	14	108	16·05
6	72	15·03	15	112	16·18
7	76	15·18	16	117	16·29
8	81	15·30			

[1]) Kurnakow u. Žemcžuznyj, Zeitschr. f. angew. Chemie 52, 191 (1907); Gemsky, Neues Jahrb. f. Min., Beilageband XXXVI, 527 (1913); Brand, ebenda XXXII, 627 (1911).

Tabelle 21.

Mischung: 9 $NaCl$. KCl. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 139—185°.
Schnittpunkt: 182°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	131°	14·55	16	179°	13·78
1	134	14·50	17	182	13·72
2	137	14·45	18	185	13·67
3	140	14·40	19	187	13·61
4	144	14·35	20	189	13·54
5	147	14·30	21	191	13·49
6	150	14·26	22	193	13·43
7	153	14·21	23	195	13·36
8	157	14·16	24	197	13·30
9	159	14·11	25	199	13·26
10	162	14·07	26	201	13·19
11	165	14·02	27	203	13·13
12	168	13·97	28	205	13·07
13	171	13·92	29	207	13·00
14	173	13·88	30	210	12·95
15	176	13·83			

Tabelle 22.

Mischung: $NaCl$. 9 KCl. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 210—286°.
Schnittpunkt 240°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	163°	16·90	12	254°	19·67
1	170	17·23	13	260	19·68
2	179	17·58	14	267	19·66
3	187	17·88	15	273	19·56
4	195	18·22	16	280	19·39
5	203	18·54	17	286	19·13
6	210	18·80	18	292	18·87
7	217	19·00	19	298	18·59
8	224	19·20	20	304	18·29
9	232	19·37	21	310	17·96
10	240	19·49	22	316	17·66
11	246	19·60	23	322	17·35

Die notwendigen Mischungen wurden im Platintiegel zusammengeschmolzen und in einen eisernen Hohlzylinder ausgegossen, so dass kleine Zylinderchen entstanden, die gut in den Druckapparat hineinpassten. Die Mischungen kühlten sich hierbei rasch ab und hatten ein porzellanähnliches, weisses Aussehen. Theoretisch möglich wäre es auch, mit den Salzgemischen der reinen Salze KCl und $NaCl$ die Umwand-

Tabelle 23.

Mischung: *NaCl*. 19 *KCl*. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 56—89°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	35°	15·02	11	72°	16·17
1	39	15·11	12	76	16·28
2	42	15·20	13	79	16·38
3	45	15·29	14	83	16·48
4	49	15·38	15	87	16·58
5	52	15·48	16	89	16·68
6	56	15·58	17	92	16·76
7	59	15·70	18	94	16·85
8	63	15·81	19	99	16·93
9	66	15·92	20	103	17·00
10	69	16·04			

Tabelle 24.

Mischung: 19 *NaCl*. *KCl*. Abkühlung. Umwandlungspunkt 68°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	80°	15·13	10	68°	13·10
1	78	14·90	11	67	12·93
2	77	14·69	12	66	12·79
3	76	14·50	13	65	12·63
4	75	14·30	14	64	12·49
5	73	14·11	15	63	12·21
6	72	13·91	16	62	12·07
7	71	13·70	17	61	11·94
8	70	13·49	18	60	11·81
9	69	13·29			

Tabelle 25.

Mischung: 9 *NaCl*. *KCl*. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 173—154°.
Schnittpunkt: 171°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	190°	14·64	9	157°	11·11
1	185	14·14	10	154	10·83
2	181	13·70	11	151	10·58
3	177	13·24	12	149	10·34
4	173	12·80	13	146	10·08
5	170	12·39	14	143	9·81
6	168	12·09	15	141	9·57
7	164	12·77	16	138	9·34
8	161	12·43			

Tabelle 26.

Mischung: *NaCl*. 9 *KCl*. Abkühlung. Umwandlung 238°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	260°	19·72	5	232°	15·35
1	255	18·74	6	226	14·70
2	249	17·79	7	221	14·18
3	243	16·87	8	217	13·59
4	238	16·08			

Tabelle 27.

Mischung: *NaCl*. 19 *KCl*. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 76—65°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	82°	14·33	12	68°	11·93
1	81	14·07	13	67	11·78
2	80	13·82	14	66	11·63
3	79	13·58	15	65	11·48
4	77	13·34	16	64	11·35
5	76	13·09	17	63	11·21
6	75	12·90	18	62	11·09
7	74	12·71	19	61	10·96
8	73	12·54	20	60	10·84
9	71	12·40	21	60	10·72
10	70	12·25	22	59	10·61
11	69	12·09			

lung zu bestimmen, doch erschien es besser, die erstarrten Schmelzgemische zu benutzen, da diese die Mischkristalle nach dem Erstarren schon enthalten und bei den tieferen Temperaturen wohl nur zum Teil zerfallen. Hierdurch waren beide Bestandteile vorhanden, die oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperaturen auftreten, was für den Versuch einer Impfung gleichkam.

Durch Versuche von Brand[1]) ist nachgewiesen, dass die bei Zimmertemperatur aus Mischungen mit 50 % der Komponenten erhaltenen erstarrten Schmelzen noch teilweise aus Mischkristallen bestehen, die sich allmählich im Laufe mehrerer Monate in Mischungen der beiden reinen Chloride verwandeln sollen. Die Versuche wurden optisch gemacht, und es ist nicht bewiesen worden, dass die beiden Kristallarten, aus denen die Mischung schliesslich besteht, nicht Mischkristalle nach *KCl* und *NaCl* sind. Nach meinen Versuchen muss dieses der Fall sein.

[1]) Brand, loc. cit.

Die benutzten Mischungen hatten die Zusammensetzungen:
a) 19 *NaCl.KCl*; b) 9 *NaCl.KCl*; c) *NaCl*.9 *KCl* und d) *NaCl*.19 *KCl*.
Für jeden Versuch wurden 30—50 g Substanz benutzt. Die erhaltenen Erwärmungskurven sind in Fig. 22 abgebildet, sie zeigen einen Rich-

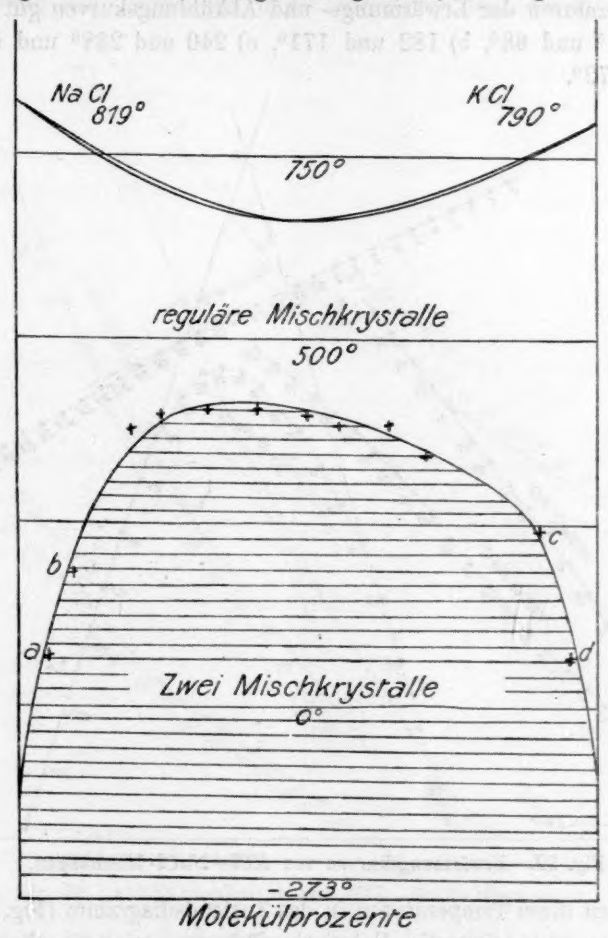


Fig. 21. Das System *KCl—NaCl*.

tungswechsel der Druckkurven bei verschiedener Temperatur. Mischung a) zwischen 63 und 81°, b) zwischen 179 und 185°, c) zwischen 210 und 286° und d) zwischen 56 und 89°. Bei b) und c) verlaufen ausserhalb dieses Temperaturintervalles die Druckkurven geradlinig. Ihre Schnittpunkte entsprechen b) 182° und c) 240°. Am deutlichsten zeigt Mischung c) den Richtungswechsel der Druckkurve. Die Abkühlungskurven zeigen

gleichfalls einen Richtungswechsel der Druckkurve (Fig. 23) und zwar a) bei 68°, b) zwischen 173 und 154°, c) bei 238° und d) zwischen 76 und 65°. Für b) und d) erhält man wieder einen Schnittpunkt der geradlinigen Druckkurven bei b) 171° und d) 72°. Wie man sieht, stimmen die Temperaturen der Erwärmungs- und Abkühlungskurven gut überein: a) 63—81° und 68°, b) 182 und 171°, c) 240 und 238° und d) 56 bis 89° und 72°.

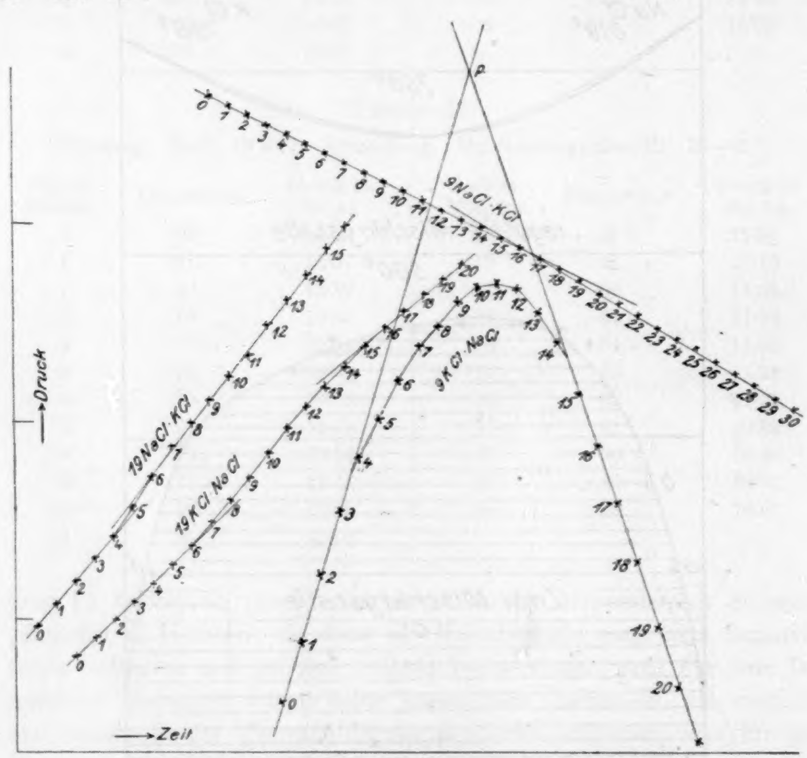


Fig. 22. Erwärmungskurven von *KCl—NaCl*-Mischungen.

Werden diese Temperaturen in das Zustandsdiagramm (Fig. 21) eingetragen, so lässt sich die Entmischungskurve, wie die Figur zeigt, zwanglos bis zu den reinen Komponenten im absoluten Nullpunkt verlängern.

Es zeigt sich also, dass Chlorkalium und Chlornatrium auch bei niedrigen Temperaturen Mischkristalle bilden. Diesem widerspricht scheinbar die bisherige Erfahrung. Zunächst sind bis jetzt wohl niemals in der Natur Mischkristalle nachgewiesen worden. Hierbei ist aber zu beachten, dass das Chlorkalium, was in der Natur vorkommt, wohl stets

aus anderen Salzen (Carnallit, Kainit) entstanden ist, aber wohl niemals aus gemischten Lösungen, die nur Chlornatrium und Chlorkalium enthielten. Wäre dieses doch der Fall gewesen, wie einige für die Kalilager im Elsass annehmen, so müssten die dort gefundenen Kristalle Mischkristalle von Chlorkalium und Chlornatrium sein, derart, dass entweder Mischkristalle mit viel Chlorkalium oder mit viel Chlornatrium vorhanden sind.

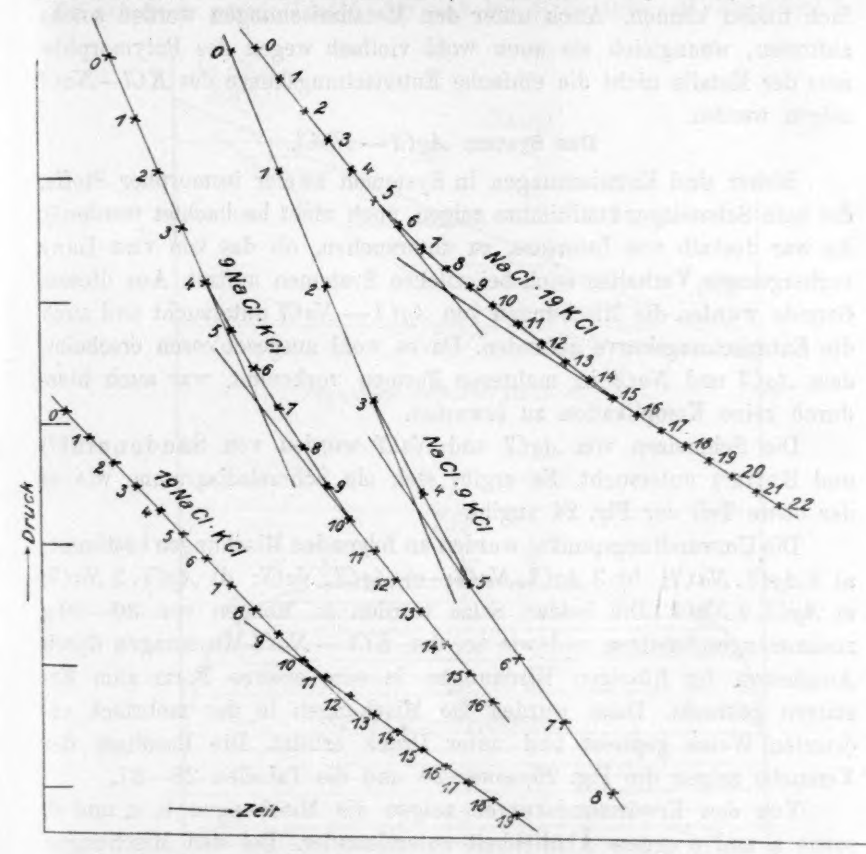


Fig. 23. Abkühlungskurven von KCl—$NaCl$-Mischungen.

Nach Versuchen von Krickmeyer[1]) kristallisieren Chlorkalium und Chlornatrium aus gemischter Lösung selbst noch bei 95° rein aus. Krickmeyer arbeitete aber mit stark alkalischen Lösungen, die ausserdem das eine Salz nur in geringer Menge enthielten. Hierdurch wird

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 21, 83 (1896).

aber eine viel kompliziertere Lösung erhalten, als eine solche ist, die nur aus den beiden Chloriden besteht, so dass die Versuche nicht als Beweis dafür gelten können, dass aus den gemischten Lösungen von reinem *KaCl* und *NaCl* keine Mischkristalle auskristallisieren.

Systeme, die sich wie *KaCl—NaCl* verhalten, wird man noch vielfach finden können. Auch unter den Metallmischungen werden solche auftreten, wenngleich sie auch wohl vielfach wegen des Polymorphismus der Metalle nicht die einfache Entmischungskurve des *KCl—NaCl* zeigen werden.

Das System *AgCl — NaCl.*

Bisher sind Entmischungen in Systemen zweier isomorpher Stoffe, die kein Schmelzpunktminimum zeigen, noch nicht beobachtet worden[1]. Es war deshalb von Interesse, zu untersuchen, ob das von van Laar vorhergesagte Verhalten auch bei solchen Systemen auftrat. Aus diesem Grunde wurden die Mischungen von *AgCl — NaCl* untersucht und auch die Entmischungskurve gefunden. Da es wohl ausgeschlossen erscheint, dass *AgCl* und *NaCl* in mehreren Formen vorkommt, war auch hierdurch keine Komplikation zu erwarten.

Die Schmelzen von *AgCl* und *NaCl* wurden von Sandonnini[2] und Botta[3] untersucht. Es ergibt sich ein Schmelzdiagramm, wie es der obere Teil der Fig. 24 angibt.

Die Umwandlungspunkte wurden an folgenden Mischungen bestimmt: a) 9 *AgCl.NaCl*; b) 3 *AgCl.NaCl*; c) *AgCl.NaCl*; d) *AgCl.*3 *NaCl*; e) *AgCl.*9 *NaCl*. Die beiden Salze wurden in Mengen von 30—50 g zusammengeschmolzen und wie bei den *KCl — NaCl*-Mischungen durch Ausgiessen der flüssigen Mischungen in eine eiserne Form zum Erstarren gebracht. Dann wurden die Mischungen in der mehrfach erörterten Weise gepresst und unter Druck erhitzt. Die Resultate der Versuche zeigen die Fig. 25 sowie 26 und die Tabellen 28—37.

Von den Erwärmungskurven zeigen die Mischungen b, c und d, sowie a und e grosse Ähnlichkeit untereinander. Bei den Mischungen b, c und d findet in einem grösseren Temperaturintervall eine sehr starke Richtungsänderung des Druckes statt. Anfänglich steigt der Druck mit der Temperatur, nachher fällt er. Ausserhalb des Intervalls findet eine geradlinige Änderung des Druckes statt. Diese Geraden sind bis zum Schnitt miteinander verlängert und die Temperaturen bestimmt,

---

[1] Vielleicht ist das System *Mg - Cd*, das eine Verbindung *MgCd* bilden soll, ein solches.

[2] Rend. Linc. [5] **20**, I., 758 (1911).

[3] Zentralbl. f. Miner. 1911, 138.

die dem Schnittpunkt entsprechen würden. Bei den Mischungen a und e ist die Richtungsänderung des Druckes geringer, insbesondere bleibt die Änderung stets positiv mit wachsender Temperatur. Ausserhalb des Intervalls, in dem die Druckänderung stattfindet, sind auch hier die Druckkurven gerade Linien, die sich bei e) im Intervall schneiden, bei

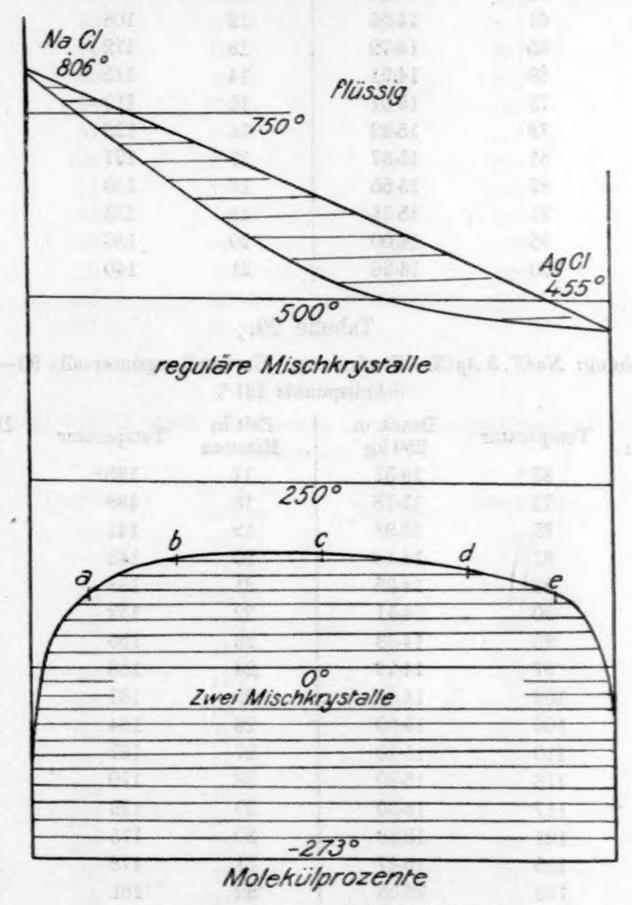


Fig. 24. Das System *NaCl—AgCl*.

a) dagegen nicht. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass für die Mischungen sich Umwandlungen in folgenden Temperaturintervallen vollziehen. Für a) von 87—108°; b) 90—158°; c) 111—174°; d) 110 bis 179°; e) 78—86°. Die Schnittpunkte der Druckkurven liegen bei folgenden Temperaturen: b) 131°; c) 157°; d) 148° und e) 84°.

In guter Übereinstimmung hiermit wurden auch in den Abkühlungs-

Tabelle 28.

Mischung: *NaCl* . 9 *AgCl*. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 870—108°.
Mittel: 97°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	56°	14·38	11	104°	16·51
1	61	14·56	12	108	16·72
2	65	14·72	13	112	16·92
3	69	14·91	14	115	17·11
4	73	15·07	15	119	17·30
5	78	15·22	16	122	17·47
6	81	15·37	17	127	17·60
7	87	15·55	18	130	17·71
8	91	15·76	19	133	17·81
9	95	16·00	20	136	17·90
10	100	16·26	21	140	17·99

Tabelle 29.

Mischung: *NaCl* . 3 *AgCl*. **Erwärmung. Umwandlungsintervall: 90—158°.**
Schnittpunkt: 131°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	67°	13·57	17	135°	15·63
1	71	13·78	18	138	15·65
2	75	13·98	19	141	15·67
3	81	14·18	20	145	15·65
4	86	14·35	21	148	15·63
5	90	14·51	22	152	15·59
6	93	14·63	23	155	15·51
7	97	14·76	24	158	15·41
8	102	14·88	25	161	15·27
9	106	15·00	26	164	15·10
10	110	15·10	27	167	14·95
11	113	15·20	28	170	14·80
12	117	15·30	29	173	14·65
13	121	15·39	30	175	14·50
14	125	15·47	31	178	14·35
15	128	15·53	32	181	14·20
16	131	15·60			

kurven die Umwandlungen an den Druckkurven gefunden, wie dieses Fig. 26 und die Tabellen 33—37 zeigen. Sämtliche Versuche wurden unmittelbar nach den Erwärmungsversuchen mit der gleichen Substanz angestellt. Die Druckkurven zeigen alle den gleichen Charakter: zwei Gerade, die durch eine Kurve verbunden sind. Innerhalb der für die Kurve geltenden Temperaturen findet die Umwandlung der Mischungen

Tabelle 30.

Mischung: *NaCl . AgCl.* Erwärmung. Umwandlungsintervall: 111—174°.
Schnittpunkt: 157°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	63°	14·83	13	146°	16·51
1	68	15·04	14	151	16·54
2	76	15·22	15	157	16·55
3	83	15·40	16	163	16·53
4	90	15·55	17	168	16·48
5	97	15·75	18	174	16·38
6	104	15·93	19	178	16·25
7	111	16·08	20	183	16·00
8	117	16·20	21	188	15·70
9	123	16·30	22	193	15·35
10	129	16·37	23	198	15·08
11	135	16·44	24	203	14·80
12	141	16·48			

Tabelle 31.

Mischung: 3 *NaCl . AgCl.* Erwärmung. Umwandlungsintervall: 110—179°.
Schnittpunkt: 148°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	75°	15·20	17	143°	16·34
1	78	15·30	18	147	16·33
2	83	15·40	19	150	16·32
3	88	15·49	20	153	16·30
4	93	15·57	21	157	16·25
5	97	15·67	22	160	16·20
6	101	15·77	23	163	16·10
7	105	15·86	24	166	15·95
8	110	15·95	25	169	15·80
9	113	16·03	26	173	15·61
10	117	16·10	27	176	15·42
11	121	16·18	28	179	15·27
12	126	16·22	29	182	15·07
13	129	16·27	30	185	14·88
14	133	16·30	31	187	14·70
15	137	16·32	32	190	14·52
16	140	16·34			

statt. Es wurden folgende Temperaturen gefunden: a) 106—100°; b) 135—117°; c) 170—156°; d) 151—136° und e) 100—75°. Die Umwandlungsintervalle sind jetzt geringer als beim Erwärmen. Die Schnittpunkte der Geraden liegen bei folgenden Temperaturen: a) 91°; b) 130°;

Tabelle 32.

Mischung: 9 *NaCl* . *AgCl*. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 78—86°.
Schnittpunkt: 84°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	56°	14·32	9	96°	15·94
1	59	14·51	10	100	16·10
2	63	14·71	11	106	16·22
3	69	14·92	12	111	16·34
4	73	15·11	13	115	16·48
5	78	15·30	14	118	16·61
6	82	15·45	15	122	16·76
7	86	15·62	16	126	16·90
8	90	15·80	17	129	17·00

Tabelle 33.

Mischung: *NaCl* . 9 *AgCl*. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 106—91°.
Schnittpunkt: 100°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	115°	16·78	12	93°	13·80
1	113	16·48	13	91	13·62
2	111	16·19	14	90	13·43
3	109	15·90	15	88	13·28
4	108	15·62	16	87	13·14
5	106	15·37	17	85	12·99
6	103	15·10	18	84	12·83
7	102	14·88	19	83	12·69
8	100	14·65	20	81	12·52
9	98	14·43	21	80	12·37
10	96	14·20	22	79	12·21
11	95	14·00	23	78	12·07

Tabelle 34.

Mischung: *NaCl* . 3 *AgCl*. Abkühlung. Umwandlungstemperatur: 135—117°.
Schnittpunkt: 130°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	147°	17·20	9	121°	14·44
1	144	16·81	10	119	14·21
2	141	16·44	11	117	13·99
3	138	16·06	12	114	13·77
4	135	15·72	13	112	13·54
5	132	15·44	14	110	13·34
6	129	15·17	15	108	13·15
7	127	14·90	16	106	12·97
8	124	14·66	17	104	12·77

Tabelle 35.

Mischung: $NaCl$. $AgCl$. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 170—145°.
Schnittpunkt: 156°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	181°	14·98	9	149°	11·26
1	177	14·47	10	147	10·95
2	173	13·96	11	145	10·67
3	170	13·53	12	143	10·40
4	167	13·08	13	140	10·17
5	161	12·64	14	138	9·89
6	158	12·26	15	135	9·63
7	154	11·93	16	133	9·42
8	152	11·59			

Tabelle 36.

Mischung: 3 $NaCl$. $AgCl$. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 151—136°.
Schnittpunkt: 141°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	169°	14·65	12	136°	11·53
1	166	14·33	13	133	11·37
2	163	14·03	14	131	11·22
3	158	13·76	15	129	11·09
4	156	13·47	16	127	10·94
5	153	13·20	17	125	10·80
6	151	12·94	18	123	10·67
7	148	12·67	19	121	10·50
8	145	12·42	20	119	10·37
9	143	12·19	21	117	10·22
10	140	11·94	22	115	10·10
11	138	11·73			

c) 145°; d) 141°; e) 95°. Vergleicht man diese Zahlen mit den vorher gefundenen, so findet man eine gute Übereinstimmung, nämlich für a) 87—108 und 91°; b) 131 und 130°; c) 157 und 145°; d) 148 und 145°; e) 84 und 95°. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die wahren Umwandlungen nahe diesen Temperaturen liegen. Werden die zugehörigen Punkte in das Diagramm $AgCl$ — $NaCl$ eingetragen, so lassen sie sich zwanglos zu einer Kurve verbinden, die ihren Anfangspunkt im absoluten Nullpunkt der reinen Salze hat. Die so vervollständigte Fig. 24 ist demnach das vollständige Zustandsdiagramm der $AgCl$ — $NaCl$-Mischungen, vom absoluten Nullpunkt bis zu den Schmelzpunkten.

Von Interesse ist es, dass sich in der Natur, in Tarupaca im

Minendistrikt Huantajaya, Mischkristalle von *NaCl* und *AgCl* mit einem Gehalt von 3—11 % *AgCl* finden, die den Namen Huantajayit[1]) erhalten haben. Möglicherweise sind diese aus wässerigen Lösungen entstanden,

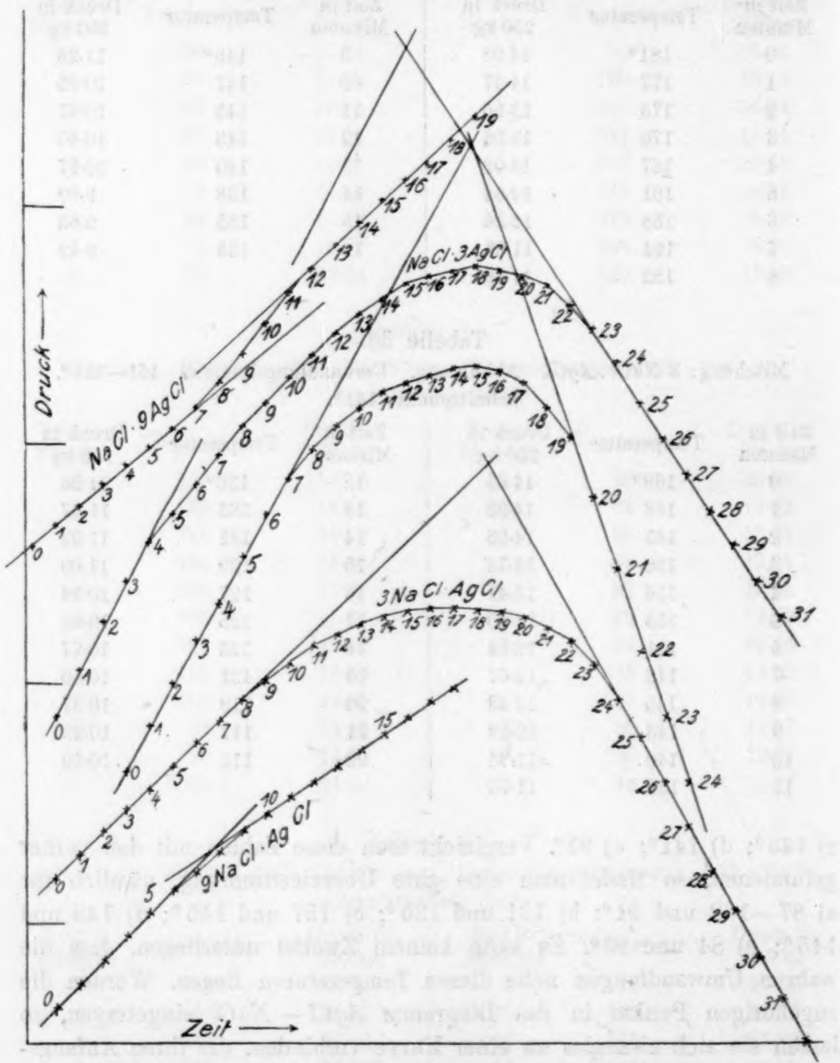


Fig. 25. Erwärmungskurven von *NaCl—AgCl*-Mischungen.

da, wie aus den vorstehenden Versuchen folgt, in gesättigten Lösungen Mischkristalle als Bodenkörper erhalten werden können. Der Gehalt von

[1]) Vgl. Hintze, Mineralogie I, 2275.

Tabelle 37.

Mischung: 9 $NaCl$. $AgCl$. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 100—75°.
Schnittpunkt: 75°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	110°	17·68	13	86°	14·07
1	108	17·36	14	85	13·87
2	106	17·00	15	84	13·68
3	104	16·65	16	82	13·50
4	102	16·34	17	80	13·33
5	100	16·04	18	79	13·18
6	98	15·72	19	78	13·00
7	96	15·45	20	77	12·83
8	94	15·20	21	75	12·69
9	93	14·98	22	74	12·53
10	91	14·73	23	73	12·41
11	90	14·50	24	72	12·27
12	88	14·29			

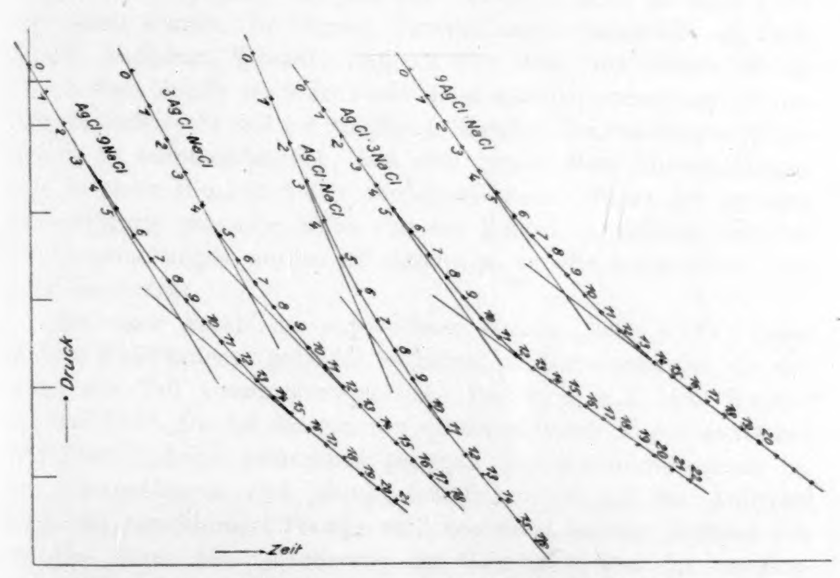


Fig. 26. Abkühlungskurven von $NaCl$—$AgCl$-Mischungen.

11 Gewichtsprozenten Chlorsilber, gleich 4·8 Molekülprozenten, würde nach meinen Versuchen auf eine Temperatur von über 60° beim Auskristallisieren schliessen lassen. Hiergegen sprechen auch wohl nicht die älteren Versuche, Mischkristalle von $NaCl$ mit $AgCl$ herzustellen, da die neueren Methoden der physikalischen Chemie damals noch unbekannt

waren[1]), so dass die von Raimondi betonte Annahme, dass Huantajayit mit 11 % $AgCl$ nur bei bedeutender Zunahme von Temperatur oder Druck möglich gewesen sei, überflüssig ist.

Zusammenfassung.

Die Druckversuche mit dem elektrisch heizbaren Druckapparat führten zur Bestimmung neuer Umwandlungspunkte im isomorphen System $KCl — NaCl$, und zur Auffindung der bisher nicht bekannten Umwandlungskurve für $AgCl — NaCl$-Mischungen. Die Zustandsdiagramme erhielten dadurch die früher von van Laar rein theoretisch für isomorphe binäre Mischungen abgeleiteten Formen der Umwandlungskurven.

---

[1]) Raimondi-Martinet, Min. Pérou 1878, 69.

Die Umwandlungen der Metalle Zinn, Zink, Wismut, Kadmium, Kupfer, Silber, Blei und Antimon, bestimmt mit dem neuen elektrisch heizbaren Druckapparat.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 15.)

In einer längeren Reihe von Arbeiten ist von Cohen und seinen Mitarbeitern festgestellt, dass fast alle Metalle in mehr als einer Form vorkommen können. Es wurden Umwandlungen festgestellt an Zink, Kupfer, Kadmium, Wismut, Antimon und Blei. Aus diesem Grunde wurden diese Metalle sowie Zinn und Silber nach der vorher angegebenen Methode untersucht und bei sämtlichen Metallen Umwandlungen gefunden. Es ist selbstverständlich, dass sich gerade diese Untersuchungen noch in vieler Hinsicht weiter ausdehnen lassen. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mittel und aus Mangel an jeglicher Hilfe bei den Untersuchungen wurden sie einstweilen auf die angegebenen Versuche beschränkt.

Bei einer Anzahl der angegebenen Metalle glaubt Cohen mehr als zwei Modifikationen gefunden zu haben, mit Umwandlungen, die einander zum Teil ausserordentlich nahe liegen, so z. B. beim Kupfer: 69·5 und 71·7°. Die bei den genauen pyknometrischen oder dilatorischen Versuchen Cohens gefundenen geringen Temperaturunterschiede bei den Umwandlungen sind jedoch sicherlich nicht auf das Auftreten ebensoviel verschiedener Formen zurückzuführen, sondern erklären sich zwanglos durch die Veränderung des Gleichgewichtes der verschiedenen Molekülarten, die die Ursache der verschiedenen allotropen Modifikationen sind, indem bei den verschiedenen Versuchen durch Veränderung der Vorgeschichte der Metalle auch nicht immer ein inneres Gleichgewicht der Molekülarten vorhanden, sondern in einer oder anderer Art verschoben ist.

Auch meine Resultate finden ihre Erklärung in der neuen Theorie von Smits, weshalb hierauf unter Benutzung der Fig. 27 und 28, so-

weit es für die Versuche notwendig ist, kurz eingegangen werden soll. Die Grundlage der Theorie von Smits liegt bekanntlich in der Bedeutung des thermodynamischen Potentials. Das Verhalten der in mehreren Formen (enantiotroper und monotroper) vorkommenden Stoffe erklärt sich aus dem Vorhandensein zweier oder mehr Molekülarten — einer alten Annahme —, die sich in einem inneren Gleichgewicht befinden

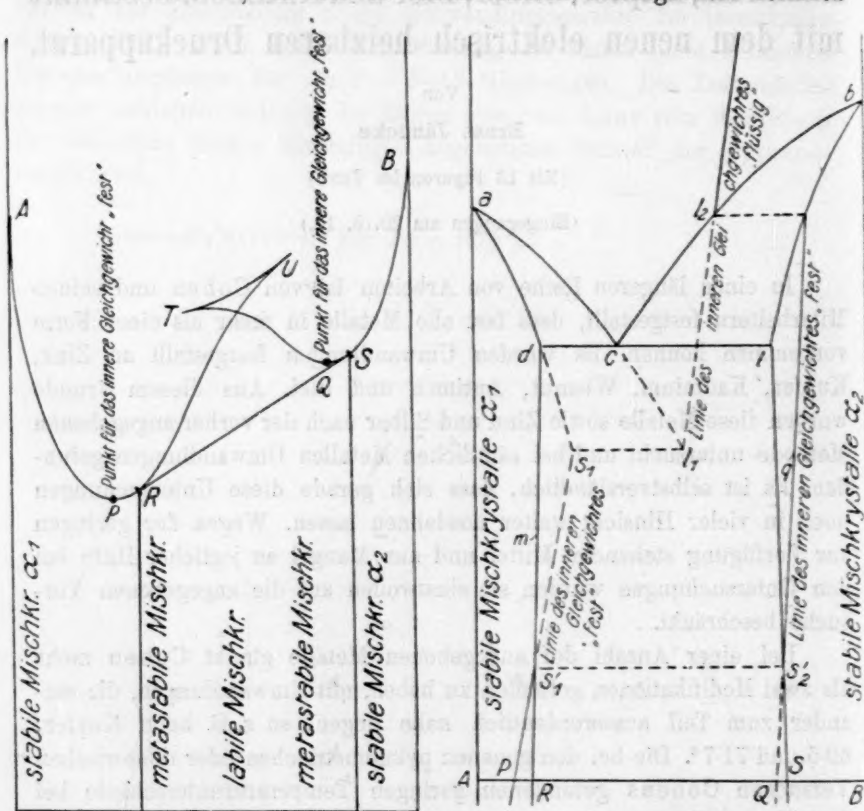


Fig. 27. Die ζ-Funktion, wenn zwei Mischkristalle vorhanden.

Fig. 28. Zustandsdiagramm eines enantiotropen Stoffs.

können, das mit der Temperatur variiert. Bei raschem Abkühlen oder Erwärmen kann das innere Gleichgewicht mehr oder weniger stark gestört werden, indem es der Temperatur nicht ebenso rasch folgen kann. Diese Veränderung bewirkt dann eine Verschiebung in der Umwandlungstemperatur, so dass also bei verschiedenen Versuchen verschiedene Temperaturen gefunden werden können.

In der Fig. 27 ist für eine Temperatur, tiefer als die unäre Um-

wandlungstemperatur angegeben, welchen Wert das thermodynamische Potential für die Mischungen besitzt, die aus den beiden Molekülarten des binären Pseudosystems gebildet werden. Die Fig. 27 entspricht der Linie *AB* in Fig. 28. *APRUTQSB* ist der Verlauf der *Z*-Kurve für die Mischungen der beiden Molekülarten, wobei der Teil zwischen *Q* und *R* mit den beiden Rückkehrpunkten für die weitere Betrachtung keine Bedeutung hat. Ob er in der gezeichneten Art oder anders verläuft, ist also gleichgültig. Die Tangente an die *Z*-Kurve enthält in *R* und *S* die beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle. Mischungen rechts von *S* und links von *R* sind also, wie in der Figur auch angegeben, bei dieser Temperatur stabil, während ein einzelner Mischkristall in einer Zusammensetzung zwischen *R* und *S* metastabil oder labil ist. Das labile Gebiet ist durch eine nicht gezeichnete Kurve — die Spinodalkurve — beiderseits von den metastabilen Gebieten getrennt. In einem gewissen Gebiet zwischen *R* und *S* sind also einheitliche Mischkristalle noch möglich aber metastabil. Für das innere Gleichgewicht „fest" massgebend ist nun bekanntlich der Minimumwert des thermodynamischen Potentials in *P* und *Q* und man erkennt, dass für die gewählte Temperatur die Zusammensetzung *P* dem stabilen inneren Gleichgewicht entspricht, da *Q* zwischen *R* und *S* liegt. Die Verschiebung des Potentials mit der Temperatur führt dann bekanntlich (wenn ein Eutektikum auftritt) zu der Gleichgewichtsfigur in Fig. 28. Die Umwandlungstemperatur der Mischkristalle α_1 in α_2 liegt also für das Gleichgewicht bei der Temperatur von $s'_1\, s'_2$, indem die Kurven des inneren Gleichgewichtes von s'_1 nach tieferen Temperaturen in Gebiet α_1 und von s'_2 nach höheren Temperaturen in Gebiet α_2 verlaufen. Diese Linien des inneren Gleichgewichtes sind keine Senkrechten und darauf beruht es, dass bei Veränderung der Temperatur die Stoffe, also im vorliegenden Falle die Metalle, nicht im inneren Gleichgewicht der zusammensetzenden Molekülarten zu sein brauchen, sondern dass Mischkristalle anderer Zusammensetzung vorliegen können. Ferner ist es auch möglich, gerade wie bei Mischkristallen binärer Mischungen, dass der zu untersuchende Stoff aus einer Mischung mehrerer Mischkristalle besteht, die entweder alle nach α_1 oder α_2 oder aber auch gemischt nach beiden kristallisieren. Dieses bedingt selbstverständlich nicht nur eine Verschiebung des Umwandlungspunktes auf eine andere Temperatur, sondern auch in einem Temperaturintervall. Man erkennt, dass die Geschwindigkeit, mit der das innere Gleichgewicht sich einstellt, für den Umwandlungspunkt eine grosse Rolle spielen muss. Es geht hieraus auch hervor, dass irgendwelche physikalische Konstanten

von Metallen erst dann genau bestimmt werden können, wenn die Metalle lange Zeit auf der konstanten Messtemperatur gehalten sind.

Diese vorstehenden Betrachtungen über die Theorie von Smits erklären die bei der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Metalle gefundenen Resultate. Bei sämtlichen Versuchen vollzog sich die Umwandlung in einem Temperaturintervall. Ferner waren die Temperaturen bei der Erwärmung verschieden von denen bei der Abkühlung. Wegen des Druckverlustes der Presse mit der Zeit, sowie des gar nicht abzuschätzenden Anteiles der Reibung sowie aus Mangel an genauen Daten über die Veränderlichkeit der Ausdehnung und Kompressibilität mit der Temperatur wurde von quantitativen Berechnungen abgesehen.

Es scheint aber, als ob Blei und Antimon einem anderen Typus der Umwandlung zugehören als die übrigen untersuchten Metalle. Während bei diesen die Umwandlungstemperaturen bei der Erwärmung tiefer liegen als bei der Abkühlung, ist es bei allen übrigen Metallen umgekehrt. Ebenso fällt auch nur bei diesen gleich anfangs der Druck mit steigender Temperatur, während er sonst stets für die bei tieferer Temperatur bestehende Modifikation steigt.

Zinn.

Vom Zinn sind seit längerer Zeit drei allotrope Modifikationen bekannt. Bei 20° verwandelt sich graues Zinn in tetragonales Zinn[1]) und bei 202·8° verwandelt sich tetragonales Zinn in rhombisches[2]). Von Smits und de Leeuw wurde nachgewiesen, dass die früher von Degens[3]) zu 161° gefundene Temperatur auf Verunreinigung durch verdampftes Quecksilber zurückzuführen sei, da ein Gehalt von weniger als $^1/_5$% bereits eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur von über 40° bewirkt. Diese Arbeit ist später von Werner[4]) übersehen, dessen Zustandsdiagramm daher falsch ist. In Übereinstimmung mit der Temperatur von 202·8° ist die von Tammann bei 203° gefundene Änderung der Ausflussgeschwindigkeit von Zinn. Da es sich hierbei ausgesprochenermassen um nicht allseitigen Druck handelt, ist es auch falsch, wenn Werner die Annahme macht, dass der Druck die von ihm angenommene Verschiebung der Umwandlung bewirkt hätte. Die einmal von Werner bei 168° beobachtete unstetige Änderung des Druckes kann gegenüber den

[1]) Cohen und van Eijk, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 (1899).
[2]) Smits und de Leeuw, Koninklijke Akad. v. Wetensch. Amsterdam **1912**. 681.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 207 (1909).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 292 (1913).

sorgfältigen Beobachtungen von **Smits** nicht ins Gewicht fallen. Die mathematische **Berechnung** von Umwandlungen bei 161° aus der von **Werner** beobachteten Änderung der thermoelektrischen Kraft und des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur kann auch anders erfolgen. Die **graphische** Darstellung der Versuche zeigt jedenfalls keine Unstetigkeit bei 161° an. Auch meine Versuche zeigen, dass die Umwandlungstemperatur von Zinn wesentlich höher liegt.

Die Versuche wurden wie früher gemacht. Es wurden 100 g chemisch reines Zinn in den Druckzylinder mit 20000 kg gepresst, der Druck erniedrigt und die elektrische Heizung angestellt. Alsdann wurden der Druck und die Temperatur mit der Zeit beobachtet, ausserdem wurde bei diesem Versuch gleichzeitig mit Hilfe eines Schnellmessers[1]) die Veränderung der Entfernung der beiden Druckplatten gemessen. Diese Messung erlaubt noch die Schätzung von $^1/_{100}$ mm Längenänderung. Die Resultate sind in Fig. 29_I und Tabelle 38 angegeben. Die Richtungs-

Tabelle 38.

Zinn. Versuch 92. Erwärmung bis zum Schmelzen. Umwandlung bei 186—202°. Schnittpunkt: 190°. Schmelzpunkt: 217°.

Zeit in Min.	Temp.	Druck in 500 kg	Längen-beob-achtungen in mm	Zeit in Min.	Temp.	Druck in 500 kg	Längen-beob-achtungen in mm
0	156°	11·82	4·955	10	198°	14·08	4·955
1	162	12·12	4·955	11	202	14·12	4·955
2	166	12·38	4·955	12	206	14·12	4·96
3	170	12·63	4·955	13	210	14·12	4·96
4	173	12·93	4·955	14	213	14·12	4·96
5	177	13·30	4·955	15	215	14·08	4·96
6	182	13·52	4·955	16	217	13·68	4·965
7	186	13·74	4·955	17	219	12·15	4·97
8	190	13·90	4·955	18	220	8·0	4·97
9	194	14·02	4·955				

100 g.

Tabelle 39.

Zinn. Versuch 94. Erwärmung. Schmelzpunkt: 217°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	201°	14·43	6	213°	14·61
1	203	14·39	7	215	14·70
2	205	14·40	8	217	14·82
3	207	14·41	9	219	14·30
4	209	14·50	10	220	13·00
5	211	14·55	11	221	8·20

[1]) Eine Konstruktion des kürzlich verstorbenen Geh. Regierungsrats Prof. **Lang**.

änderung des Druckes liegt zwischen 186 und 202°, für den Schnittpunkt der geradlinig interpolierten Teile der Kurve ergibt sich 190°. Die Erhitzung wurde bis zum Schmelzen fortgesetzt, das bei 217° erfolgte. In diesem Falle erfolgte also die Umwandlung bei 190°. In einem zweiten Versuch, Fig. 29_{II} und Tabelle 39, wurde der Schmelzpunkt kontrolliert und zu 218° gefunden. Bei einem dritten Versuch (Fig. 29_{III} und Tabelle 40) wurde die Umwandlung bei 196° gefunden, während die Abkühlung bei einem vierten Versuch (Fig. 29_{IV} und Tabelle 41) ein Umwandlungsintervall zwischen 199 und 184° mit einem Durchschnittspunkt bei 193° gefunden wurde. Diese Resultate zeigen also, dass bei den Versuchen der Umwandlungspunkt oberhalb 190° lag. Das Zinn war als chemisch reines Zinn bezogen (de Haën) und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt. Vielleicht ist die Temperaturdifferenz

Tabelle 40.

Zinn. Versuch 95 (230 g). Erwärmung. Umwandlung bei 196°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	150°	13·63	9	189°	16·67
1	154	14·00	½	191	16·72
2	159	14·37	10	193	16·84
3	164	14·70	½	195	16·98
4	169	15·05	11	196	17·03
5	173	15·42	½	198	16·95
6	177	15·80	12	200	16·99
7	181	16·17	½	202	17·01
½	183	16·30	13	204	17·02
8	185	16·42	½	206	16·95
½	187	16·55	14	208	16·93

Tabelle 41.

Zinn. Versuch 206. Abkühlung. Umwandlung bei 196°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	207°	18·80	½	186	15·81
½	205	18·47	6	184	15·60
1	203	18·10	½	182	15·42
½	201	17·80	7	181	15·24
2	199	17·55	½	179	15·06
½	197	17·27	8	177	14·88
3	195	17·02	½	176	14·70
½	194	16·78	9	175	14·53
4	192	16·54	9½	173	14·37
½	189	16·30	10½	170	14·01
5	187	16·04			

gegen 203° auf doch noch vorhandene geringe Beimengungen zurückzuführen, da, wie erwähnt, ganz geringe Verunreinigungen bereits eine starke Erniedrigung des Umwandlungspunktes bewirken.

Die starke Erniedrigung des Schmelzpunktes von 232 auf 217° und 218° ist auf den **einseitigen Druck** zurückzuführen, der bekanntlich stets erniedrigend auf den Schmelzpunkt wirkt[1]).

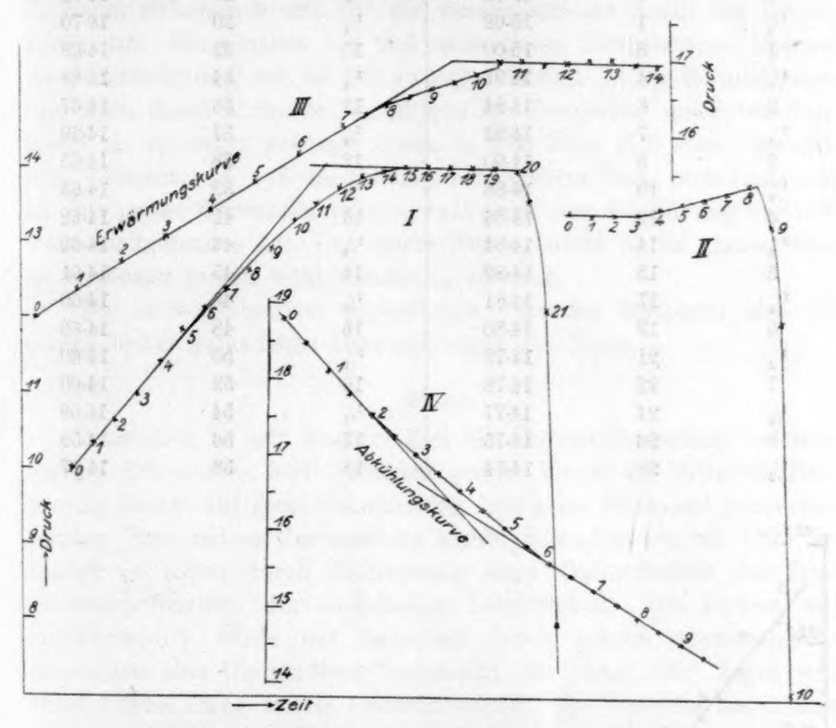


Fig. 29. Erwärmungs- und Abkühlungskurven von Zinn.

Von besonderem Interesse ist bei dem ersten Versuche die Beobachtung, dass eine Längenänderung zwischen 156 und 202° (vergl. Tabelle 38, Kolumne 4) überhaupt nicht zu beobachten war, und dass dann die Änderung bis zum Schmelzen nur $^1/_{100}$ mm betrug. Der Druck änderte sich hierbei in weiten Grenzen: 11·82 bis 14·12 und zurück auf 8·0. Der Vorgang vollzieht sich praktisch also bei konstantem Volumen. Es zeigt sich also, welche Empfindlichkeit die gewählte Versuchsmethode besitzt.

Um die Umwandlungstemperatur bei 20° zu finden, wurde folgen-

---

[1]) Vergl. Roozeboom, Phasenlehre I, S. 216.

Tabelle 42.

Zinn. Versuch 163. Erwärmung von 0° an. Umwandlung von 9—36°. Schnittpunkt bei 23°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	0°	15·05	9	29°	14·72
1/2	1	15·02	1/2	30	14·70
1	3	15·00	10	32	14·69
1/2	4	14·97	1/2	34	14·68
2	6	14·94	11	36	14·67
1/2	7	14·92	1/2	37	14·66
3	9	14·90	12	38	14·65
1/2	10	14·88	1/2	39	14·63
4	12	14·86	13	41	14·62
1/2	14	14·84	1/2	43	14·62
5	15	14·82	14	45	14·61
1/2	17	14·81	1/2	46	14·60
6	19	14·80	15	48	14·60
1/2	21	14·79	1/2	50	14·60
7	22	14·78	16	52	14·60
1/2	24	14·77	1/2	54	14·59
8	26	14·75	17	56	14·59
1/2	28	14·74	18	58	14·57

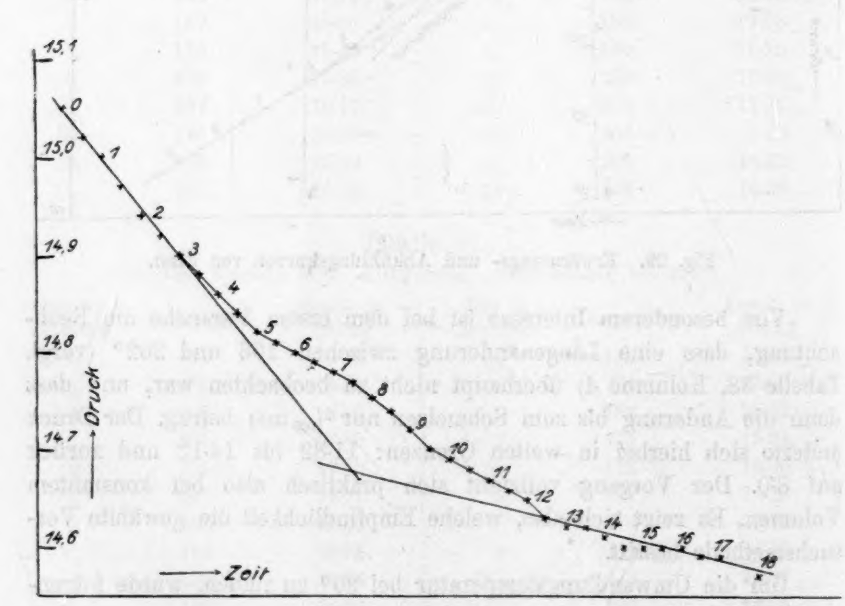


Fig. 30. Erwärmungskurve von Zinn von 0—60°.

der Versuch gemacht. Das Zinn wurde in dem Druckapparat fest zusammengepresst und dann der Druckapparat mit Stempel in eine Blechbüchse getan, die sich in einer Kältemischung befand. Nachdem der Zylinder unter Null abgekühlt war, wurde er wieder in die Presse gebracht und mit geringer Stromstärke elektrisch geheizt. Die Resultate der Beobachtung von Druck und Temperatur zeigt Fig. 30 und Tabelle 42. Es findet zwischen 9 und 38° ein unregelmässiger Abfall der Druckkurve statt. Die Geraden vor und nach diesen Temperaturen besitzen einen Schnittpunkt, der bei 23° zu liegen kommt. Dieses Resultat zeigt, dass auch durch einfaches Erniedrigen der Temperatur unter den Nullpunkt bis zu einem gewissen Grade in dem Zinn sich eine Umwandlung vollzieht, die auf die Bildung von grauem Zinn zurückzuführen ist. Das grosse Umwandlungsintervall zeigt, dass die Bildung nur teilweise stattgefunden hat. Das innere Gleichgewicht ist im grauen Zinn im Gegensatz hierzu wohl vollständig erreicht.

Die in vorstehendem angegebenen Versuche bestätigen also die beiden bisher gefundenen Umwandlungen des Zinns.

Zink.

Vom Zink ist seit längerer Zeit ein Umwandlungspunkt bekannt, der bei 320 und ca. 340° gefunden wurde. Wegen der Höhe der Temperatur konnte auf diese Umwandlung hier keine Rücksicht genommen werden. Eine andere Umwandlung glaubt Benedicks[1]) bei 170° gefunden zu haben durch Bestimmung einer Diskontinuität des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. Von Cohen und Helderman[2]) wurde mit Sicherheit durch genaue pyknometrische Messungen eine Umwandlung festgestellt, die unter 100° liegen soll. Diese Umwandlung konnte bestätigt werden. Die Versuche lassen aber auf eine etwas höhere Umwandlungstemperatur schliessen.

Zu den Versuchen wurden 200 g chemisch reines Zink (Zink „Kahlbaum") unter Holzkohlenpulver geschmolzen und in eine eiserne Form ausgegossen, wo es rasch erkaltete. Das Zink bekam hierdurch die Form eines Zylinders, der gut in den Druckapparat passte. Hierauf wurde es zunächst mit 20000 kg Druck zusammengepresst, der Druck dann verringert, der Druckapparat elektrisch geheizt und die Änderung des Druckes und der Temperatur mit der Zeit beobachtet. Nach dem Erwärmen wurde der elektrische Ofen entfernt, das Zink wieder unter Druck gebracht und der Druck mit sinkender Temperatur

[1]) Metall. II. 2, 1443 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 409 (1914).

Tabelle 43.

Zink. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 71—149°. Schnittpunkt: 120°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	44°	15·41	27	133°	16·92
1	49	15·53	28	137	16·88
2	53	15·68	29	140	16·82
3	57	15·82	30	143	16·75
4	62	15·97	31	146	16·66
5	67	16·11	32	149	16·57
6	71	16·23	33	151	16·43
7	75	16·36	34	154	16·32
8	79	16·45	35	157	16·20
9	84	16·58	36	160	16·04
10	88	16·69	37	163	15·87
11	92	16·77	38	166	15·70
12	95	16·80	39	168	15·53
13	98	16·85	40	171	15·39
14	100	16·90	41	173	15·24
15	102	16·92	42	175	15·13
16	103	16·94	43	177	15·02
17	105	16·97	44	179	14·90
18	107	16·99	45	181	14·76
19	109	17·00	46	184	14·61
20	111	17·02	47	186	14·48
21	113	17·01	48	189	14·34
22	116	17·03	49	191	14·17
23	120	17·03	50	193	14·00
24	124	17·02	51	195	13·86
25	124	17·00	52	197	13·72
26	130	16·97			

Tabelle 44.

Zink. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 112—95°. Schnittpunkt: 104°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	125°	15·80	12	100°	11·17
1	122	15·30	13	98	10·91
2	119	14·90	14	95	10·67
3	116	14·43	15	92	10·45
4	115	13·97	16	91	10·24
5	112	13·53	17	89	10·03
6	110	13·15	18	88	9·82
7	109	12·86	19	87	9·64
8	106	12·40	20	85	9·44
9	104	12·09	21	84	9·24
10	103	11·77	22	83	9·04
11	102	11·45			

beobachtet. Die Resultate der Erwärmung und Abkühlung sind in den Tabellen 43 und 44 sowie in der Fig. 31 wiedergegeben.

Die Erwärmungskurve zeigt in der Figur eine Änderung des Druckes in einer weiten Temperaturgrenze zwischen 71 und 149°. Das Steigen des Druckes geht in diesem Intervall allmählich in ein Fallen des Druckes über. Der Schnittpunkt der ausserhalb dieses Intervalles geradlinigen Stücke der Druckkurve entspricht 120°. Weniger deutlich

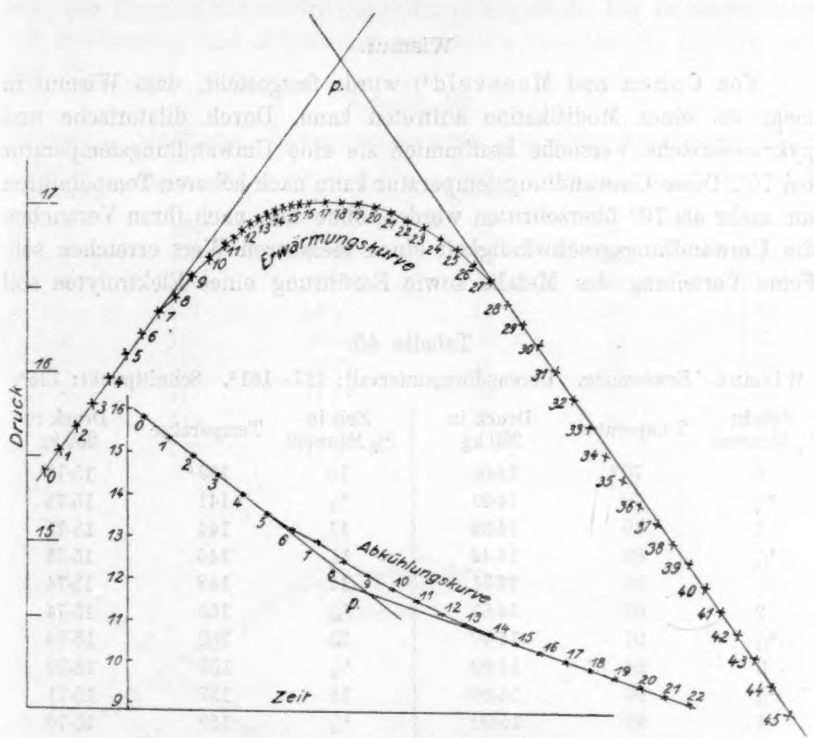


Fig. 31. Erwärmungs- und Abkühlungskurven von Zink.

ist die Druckänderung in der Abkühlungskurve. Hier liegt sie zwischen 112 und 95° und ergibt einen Schnittpunkt bei 104°. Das Intervall ist also viel kleiner. Das grosse Umwandlungsintervall der Erwärmungskurve deutet darauf hin, dass vor dem Erwärmen das innere Gleichgewicht im Zink stark gestört war. Der unäre Umwandlungspunkt, der sich bei Einstellung des vollständigen Gleichgewichtes finden lassen müsste, ist nach den Versuchen wahrscheinlich zwischen 104 und 120° zu suchen. Weitere Versuche könnten hierüber Aufschluss geben.

Versuche, einen Umwandlungspunkt zwischen 100 und 200° durch ge-

naue Erwärmungs- und Abkühlungskurven mit automatischer Temperaturregistrierung aufzufinden, hatten ein negatives Resultat. Dieses ist nicht weiter befremdend, da aus den vorher angegebenen Versuchen hervorgeht, dass die Umwandlung der beiden Formen des Zinks bei raschem Erhitzen und Abkühlen in einem Temperaturintervall erfolgt. Dieses Intervall verwischt in den Abkühlungs- und Erwärmungskurven die Wärmetönung, die mit der Umwandlung verknüpft ist.

Wismut.

Von Cohen und Moesveld[1]) wurde festgestellt, dass Wismut in mehr als einer Modifikation auftreten kann. Durch dilatorische und pyknometrische Versuche bestimmten sie eine Umwandlungstemperatur bei 75°. Diese Umwandlungstemperatur kann nach höheren Temperaturen um mehr als 70° überschritten werden, ohne dass nach ihren Versuchen die Umwandlungsgeschwindigkeit einen messbaren Wert erreichen soll. Feine Verteilung des Metalls sowie Berührung eines Elektrolyten soll

Tabelle 45.

Wismut. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 117—161°. Schnittpunkt: 135°.

Zeit in ½ Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in ½ Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	70°	14·00	10	139°	15·75
½	76	14·21	½	141	15·75
1	79	14·32	11	144	15·75
½	82	14·42	½	146	15·75
	85	14·51	12	148	15·74
2	88	14·61	½	150	15·74
½	91	14·70	13	152	15·73
3	94	14·80	½	155	15·72
½	96	14·90	14	157	15·71
4	99	15·00	½	159	15·70
½	102	15·10	15	161	15·69
5	110	15·19	½	163	15·68
½	117	15·29	16	165	15·65
6	120	15·39	½	167	15·62
½	123	15·45	17	169	15·60
7	126	15·53	½	171	15·57
½	127	15·59	18	174	15·55
8	129	15·64	½	176	15·50
½	132	15·68	19	178	15·46
9	134	15·72	½	180	15·43
½	136	15·74			

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 419 (1913).

die Umwandlung beschleunigen. Nach einer Privatmitteilung soll Wismut in mehr als zwei Formen vorkommen.

Meine Versuche wurden mit 100 g chemisch reinem Wismut in der mehrfach erörterten Art angestellt. Das Wismut war als chemisch rein (de Haën) bezogen und wurde in kleinen Stücken in den Druckapparat gebracht, alsdann stark zusammengepresst und nach Verminderung des Druckes die elektrische Heizung angestellt. Die Beobachtungen der Erwärmung und Abkühlung zeigen die Tabellen 45 und 46 und Fig. 32.

Tabelle 46.

Wismut. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 117—103°. Schnittpunkt: 112°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	130°	13·28	12	107°	10·75
1	128	13·02	14	103	10·48
2	126	12·80	16	101	10·22
3	124	12·58	18	98	9·98
4	121	12·34	20	95	9·73
5	119	12·10	21	92	9·48
6	117	11·87	24	90	9·27
8	114	11·44	26	87	9·07
10	111	11·07			

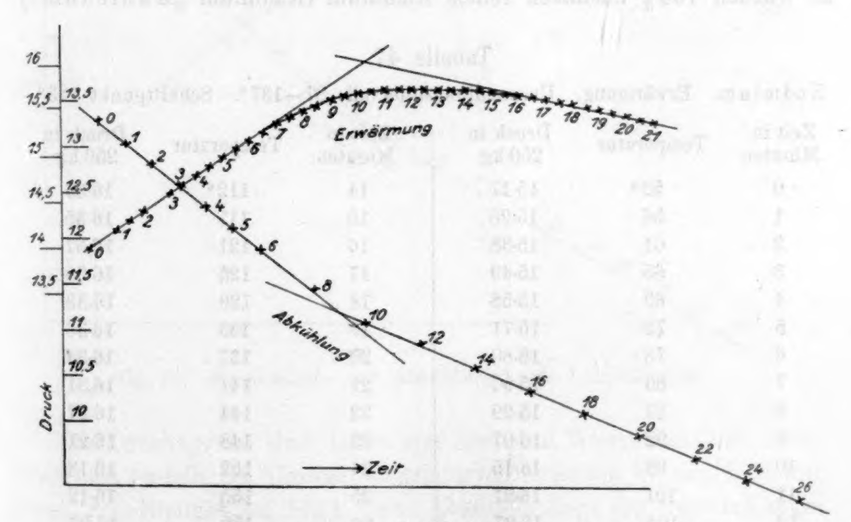


Fig. 32. Erwärmungs- und Abkühlungskurven von Wismut.

Die Kurven ähneln durchaus den Druckkurven, die beim Zink gefunden wurden. Das Umwandlungsintervall liegt beim Erwärmen zwischen

117 und 161° mit einem Durchschnittspunkt, der bei 135° liegt. Die Abkühlungskurve hat ein viel kleineres Umwandlungsintervall zwischen 117 und 103° mit einem Schnittpunkt bei 112°. Nach diesen Versuchen liegt der unäre Umwandlungspunkt voraussichtlich zwischen 112 und 135°. Die Umwandlung ist deutlich nachgewiesen, die Verschiebung des inneren Gleichgewichts der zusammensetzenden Molekülarten scheint beträchtlich zu sein.

Kadmium.

Vom Kadmium wurde von Cohen und Helderman[1]) nachgewiesen, dass es in mehr als einer Form auftritt. Durch Versuche über das dilatorische, pyknometrische und elektromotorische Verhalten bei Änderung der Temperatur wurden Umwandlungen zwischen 60 und 70° gefunden. Nach neueren Mitteilungen sollen die Untersuchungen mehr als zwei Modifikationen anzeigen[2]). Ob dieses wirklich der Fall ist, erscheint fraglich, wie weiter oben bereits erwähnt.

Durch die Druckversuche mit dem elektrisch heizbaren Apparat konnte die Tatsache des Vorkommens in zwei Modifikationen bestätigt werden. Die Temperaturen waren aber auch in diesen Fällen andere als die von Cohen gefundenen.

Die Versuche wurden in der mehrfach angegebenen Art angestellt. Es wurden 100 g chemisch reines Kadmium (Kadmium „Kahlbaum")

Tabelle 47.

Kadmium. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 87—137°. Schnittpunkt 113°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	52°	15·17	14	112°	16·33
1	56	15·26	15	117	16·35
2	61	15·38	16	121	16·37
3	65	15·49	17	125	16·38
4	69	15·58	18	129	16·38
5	73	15·71	19	133	16·36
6	78	15·80	20	137	16·34
7	83	15·90	21	141	16.31
8	87	15·99	22	144	16·27
9	92	16·07	23	148	16·21
10	96	16·15	24	152	16·18
11	101	16·21	25	155	16·12
12	104	16·27	26	159	16·07
13	108	16·31			

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 493 (1915).

verwendet. Unter Kohle geschmolzen wurde das Kadmium in die zylindrische Form gegossen und alsdann im Druckapparat gepresst. Die Beobachtungen zeigen Fig. 33 und die Tabellen 47 und 48.

Tabelle 48.

Kadmium. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 116—106°. Schnittpunkt: 110°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	146°	18·00	9	118°	14·09
1	143	17·38	10	116	13·70
2	140	16·80	11	113	13·40
3	136	16·31	12	111	13·07
4	133	15·85	13	108	12·75
5	130	15·40	14	106	12·47
6	127	15·05	15	103	12·23
7	124	14·70	16	101	12·00
8	121	14·34	17	98	11·77

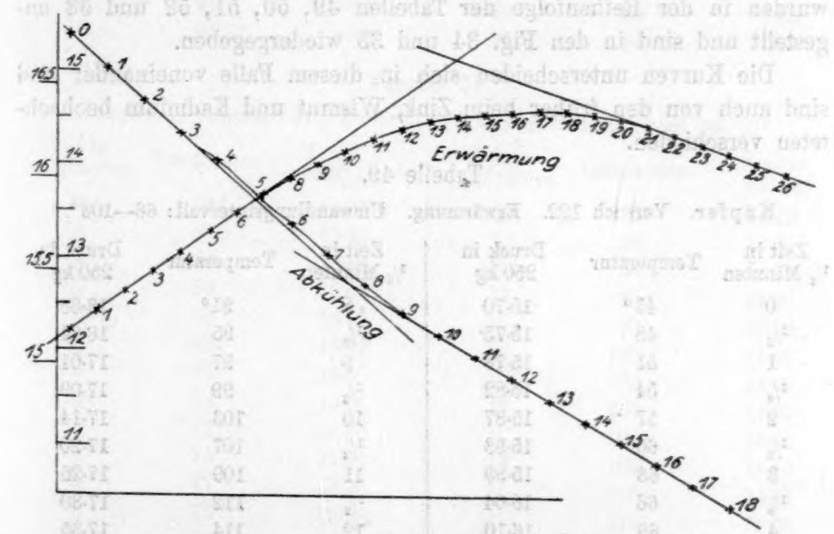


Fig. 33. Erwärmungs- und Abkühlungskurve von Kadmium.

Die Druckkurven sind denen von Zink und Wismut ähnlich. Beim Erwärmen besteht ein Umwandlungsintervall zwischen 87 und 137° mit einem Schnittpunkt bei 113°. Beim Abkühlen liegt das Umwandlungsintervall zwischen 116 und 106°, der Schnittpunkt bei 110°. Die Temperaturen der Schnittpunkte beim Erwärmen 113° und Abkühlen 110° sind wenig verschieden.

Die Umwandlung ist deutlich nachgewiesen und die Versuche lassen den unären Umwandlungspunkt zwischen 110 und 113° vermuten.

Nach den Versuchen war das Kadmium seitlich an der Unterlagscheibe vorbei gedrückt. Es erwies sich damit weicher als die bisher untersuchten Metalle.

Kupfer.

Die Versuche von Cohen und Helderman[1]) führen dazu, für Kupfer pyknometrisch eine Umwandlung zwischen 25 und 100° und dilatorisch bei 71·7° anzunehmen.

Durch die Druckversuche konnte die Umwandlung von Kupfer bestätigt werden. Es wurden mehrere Versuche angestellt, die in guter Übereinstimmung miteinander waren.

Sämtliche Versuche wurden mit dem gleichen Stück von chemisch reinem Kupfer angestellt, das im elektrischen Ofen in einer Leuchtgasatmosphäre zu einem Zylinder zusammengeschmolzen war. Die Versuche wurden in der Reihenfolge der Tabellen 49, 50, 51, 52 und 53 angestellt und sind in den Fig. 34 und 35 wiedergegeben.

Die Kurven unterscheiden sich in diesem Falle voneinander und sind auch von den früher beim Zink, Wismut und Kadmium beobachteten verschieden.

Tabelle 49.

Kupfer. Versuch 122. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 66—103°.

Zeit in 1/2 Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in 1/2 Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	45°	15·70	8	91°	16·88
1/2	48	15·75	1/2	95	16·94
1	51	15·78	9	97	17·01
1/2	54	15·82	1/2	99	17·09
2	57	15·87	10	103	17·14
1/2	60	15·93	1/2	107	17·20
3	63	15·99	11	109	17·25
1/2	66	16·04	1/2	112	17·30
4	69	16·10	12	114	17·35
1/2	72	16·18	1/2	117	17·40
5	75	16·23	13	119	17·43
1/2	77	16·32	1/2	122	17·46
6	80	16·42	14	125	17·49
1/2	83	16·56	1/2	127	17·53
7	85	16·66	15	130	17·57
1/2	88	16·78			

[1]) Loc. cit.

Tabelle 50.

Kupfer. Versuch 123. Abkühlung. Umwandlungstemperatur: 102—90°

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	110°	11·41	16	96°	8·81
1	109	11·21	17	95	8·65
2	108	11·00	18	94	8·48
3	107	10·81	19	93	8·30
4	106	10·62	20	92	8·17
5	105	10·44	21	91	8·00
6	104	10·25	22	90	7·92
7	103	10·06	23	90	7·80
8	102	9·87	24	89	7·69
9	101	9·69	25	88	7·60
10	100	9·53	26	88	7·50
11	99	9·39	27	87	7·40
12	98	9·23	28	86	7·32
13	98	9·12	29	86	7·23
14	97	9·03	30	85	7·15
15	96	8·92	31	84	7·07

Tabelle 51.

Kupfer. Versuch 191. Erwärmung. Umwandlungsintervall bei 99°.

Zeit in 1/2 Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in 1/2 Minuten	Temperatur	Zeit in 250 kg
0	58°	13·58	1/2	92°	14·22
1/2	60	13·61	10	94	14·25
1	62	13·66	1/2	96	14·28
1/2	64	13·69	11	97	14·30
2	66	13·73	1/2	98	14·32
1/2	68	13·77	12	100	14·35
3	70	13·80	1/2	102	14·37
1/2	72	13·83	13	103	14·40
4	74	13·88	1/2	105	14·42
1/2	75	13·91	14	107	14·45
5	77	13·95	1/2	109	14·47
1/2	79	13·98	15	110	14·50
6	81	14·01	1/2	113	14·51
1/2	83	14·04	16	115	14·53
7	84	14·08	1/2	116	14·55
1/2	85	14·11	17	118	14·58
8	86	14·13	1/2	119	14·60
1/2	88	14·16	18	120	14·61
9	90	14·20			

In der Fig. 34 sind die Erwärmungskurven zusammengestellt. Die Versuche unterscheiden sich in bezug auf die Erhitzungsgeschwindig-

Tabelle 52.

Kupfer. Versuch 192. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 110—82°.
Schnittpunkt: 960°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in 250 kg
0	132°	19·50	19	90°	14·37
1	129	19·19	20	88	14·19
2	126	18·86	21	86	14·00
3	124	18·51	22	85	13·80
4	121	18·18	23	84	13·62
5	118	17·82	24	83	13·45
6	116	17·52	25	81	13·31
7	113	17·19	26	80	13·18
8	110	16·90	27	79	13·03
9	109	16·63	28	78	12·91
10	107	16·37	29	77	12·76
11	104	16·10	30	76	12·65
12	102	15·87	31	74	12·50
13	100	15·61	32	73	12·37
14	99	15·39	33	72	12·23
15	98	15·14	34	70	12·11
16	96	14·93	35	69	11·95
17	94	14·93	36	68	11·85
18	92	14·55			

Tabelle 53.

Kupfer. Versuch 202. Erwärmung. Umwandlungsintervall um 102°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	47°	13·73	7	116°	16·05
1	58	14·07	8	124	16·40
2	67	14·40	9	134	16·74
3	76	14·63	10	143	17·03
4	86	14·91	11	152	17·38
5	95	15·20	12	161	17·71
6	105	15·63	13	170	18·13

keit und hierin scheint neben der verschiedenen Reibung bei den Versuchen die Verschiedenheit ihre Ursache zu haben. Bei Fig. 34_{I} war die Geschwindigkeit, wie die Tabelle 50 zeigt, grösser als bei Fig. 34_{II} (Tabelle 52) und kleiner als bei Fig. 34_{III} (Tabelle 54). Die Druckkurven steigen dauernd an. Die Unstetigkeit äussert sich bei Fig. 34_{I} und 34_{III} in einem zweimaligen Wechsel des Druckes zwischen 66 und 103° (bei Fig. 31_{I}) und 100 und 104° (bei Fig. 31_{III}). Das Umwandlungsintervall ist also bei stärkerer Erhitzung geringer. Bei Ver-

such 34_{II} besteht ein Umwandlungsintervall zwischen 83 und 120° mit einem Schnittpunkt bei 99°. In den Abkühlungskurven äussert sich die Umwandlung bei Fig. 35_{I} durch ein schwächeres Fallen des Druckes,

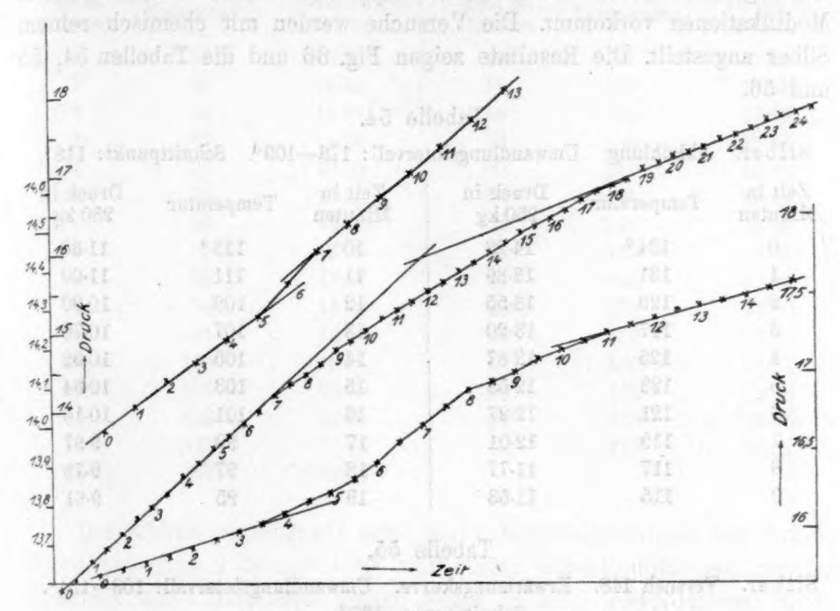


Fig. 34. Erwärmungskurven von Kupfer.

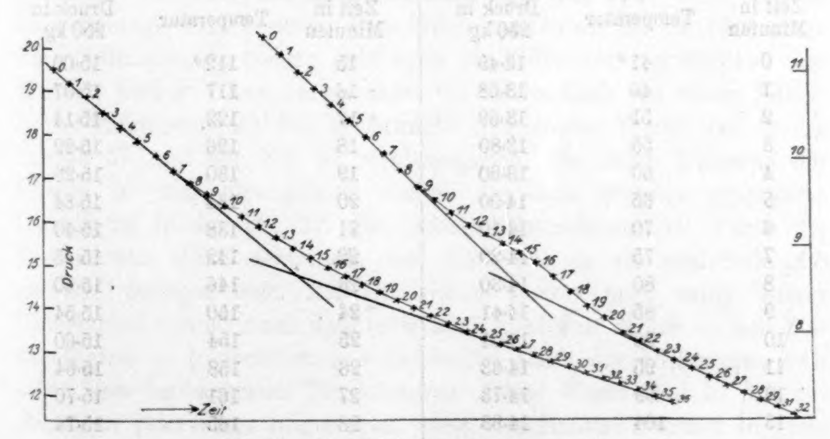


Fig. 35. Abkühlungskurven von Kupfer.

dem ein stärkeres folgt zwischen 102 und 90°, bei Fig. 35_{II} durch einen Richtungswechsel zwischen 110 und 82°. Nach diesen Versuchen kann man auf einen unären Umwandlungspunkt bei etwa 100° schliessen.

Silber.

Vom Silber sind bisher wohl keine allotropen Modifikationen bekannt geworden. Der Druckversuch zeigt, dass aber auch Silber in zwei Modifikationen vorkommt. Die Versuche werden mit chemisch reinem Silber angestellt. Die Resultate zeigen Fig. 36 und die Tabellen 54, 55 und 56.

Tabelle 54.

Silber. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 173—109°. Schnittpunkt: 118°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	134°	14·23	10	113°	11·30
1	131	13·89	11	111	11·09
2	129	13·55	12	109	10·90
3	127	13·20	13	107	10·70
4	125	12·87	14	105	10·52
5	123	12·53	15	103	10·34
6	121	12·27	16	101	10·16
7	119	12·01	17	99	9·97
8	117	11·77	18	97	9·79
9	115	11·53	19	95	9·61

Tabelle 55.

Silber. Versuch 148. Erwärmungskurve. Umwandlungsintervall: 108—134°.
Schnittpunkt: 120°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	41°	13·49	15	112°	15·00
1	46	13·58	16	117	15·07
2	51	13·69	17	122	15·14
3	55	13·80	18	126	15·22
4	60	13·90	19	130	15·28
5	65	14·00	20	134	15·34
6	70	14·10	21	138	15·40
7	75	14·20	22	142	15·45
8	80	14·30	23	146	15·50
9	85	14·41	24	150	15·54
10	90	14·51	25	154	15·60
11	95	14·63	26	158	15·64
12	99	14·73	27	161	15·70
13	104	14·83	28	165	15·74
14	108	14·93	29	168	15·79

Die beiden Erwärmungskurven zeigen einen Richtungswechsel des Druckes zwischen 108 und 134° (Fig. 36_{I}) und 101 und 141° (Fig. 36_{II}) mit Schnittpunkten bei 120 und 122°.

Tabelle 56.

Silber. Versuch 174. Erwärmungskurve. Umwandlungsintervall: 101—141°. Schnittpunkt 122°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	56°	13·07	16	126°	13·89
1	60	13·12	17	129	13·91
2	63	13·18	18	134	13·93
3	68	13·24	19	138	13·95
4	73	13·30	20	141	13·97
5	78	13·38	21	145	13·98
6	83	13·43	22	148	13·98
7	87	13·50	23	152	13·98
8	92	13·57	24	156	13·99
9	96	13·62	25	159	14·00
10	101	13·68	26	162	13·98
11	105	13·71	27	166	13·97
12	109	13·75	28	169	13·98
13	113	13·80	29	173	13·96
14	118	13·83	30	176	13·97
15	122	13·86			

Die Abkühlungskurve[1]) zeigt einen Richtungswechsel der Druckkurve zwischen 133 und 109° mit einem Schnittpunkt der geraden Teile bei 118°. Hiernach kommt Silber in zwei verschiedenen Modifikationen vor, die vermutlich zwischen 118 und 122° einen unären Umwandlungspunkt besitzen. Dass Silber tatsächlich bei ca. 120° einen Umwandlungspunkt besitzt, geht auch aus Versuchen von Hevesy und Wolff[2]) hervor. Diese untersuchten die Thermokraft von einem Silber-Nickel-Thermoelement. Die in Betracht kommenden Werte sind in der Tabelle 57 und der Fig. 37 wiedergegeben. Die dritte Kolumne der Tabelle ist neu hinzugefügt, ebenso die dazu gehörige graphische Darstellung in der Fig. 37. Bei genauer Betrachtung der Kurve der Thermokräfte *ABC* sieht man, dass diese sich in die zwei Teile *AB* und *BC* zerlegen lässt. *AB* ist deutlich konvex nach unten. Dieser Unterschied kommt noch deutlicher zum Ausdruck in der — neu hinzugefügten — treppenförmig verlaufenden Linie der Differenzen zwischen den beobachteten Temperaturen. Diese Werte sind in den zugehörigen Intervallen aufgetragen, wobei der Maßstab fünfmal so gross wie der der Kurve *ABC* ist. Da *ABC* eine kontinuierlich verlaufende

[1]) Wurde versehentlich nicht mit abgebildet, ergibt sich aber leicht aus der Tabelle **54**.

[2]) Physik. Zeitschr. **11**, 474 (1910).

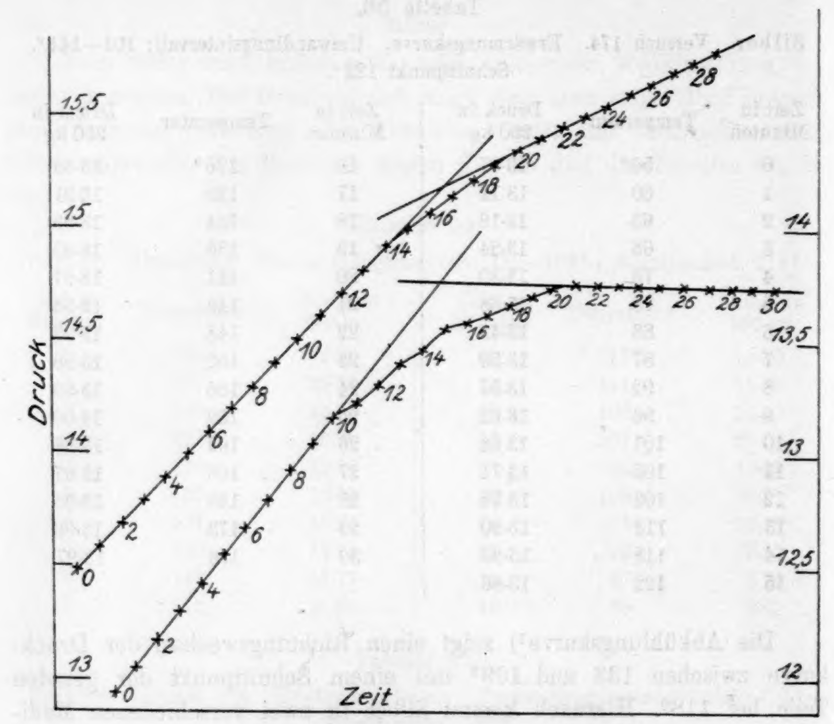


Fig. 36. Erwärmungskurven von Silber.

Kurve ist, muss auch der treppenförmige Verlauf der Differenzen bei Verringerung der Temperaturintervalle immer kontinuierlicher werden. Im Grenzfall erhält man den Differentialquotient der Kurve. Dieses ist durch *abc* angedeutet. Die Kurve *abc* muss so gezogen sein, dass die von dem treppenförmigen Verlauf oben und unten abgeschnittenen Teile flächengleich sind, alsdann ist *abc* — in entsprechendem Maßstabe —

Tabelle 57.

Thermokräfte von *Ag—Ni* nach Versuchen von v. Hevesy und Wolff [Physik. Zeitschr. 11, 474 (1910)].

Temperatur	Thermokraft (Millivolt)	Differenz	Temperatur	Thermokraft (Millivolt)	Differenz
0	0		200	4·956	
		0·706			1·042
40	0·706		240	5·998	
		0·949			1·018
80	1·655		280	7·016	
		0·054			1·000
120	2·709		320	8·016	
		0·197			9·88
160	3·906		360	9·104	
		0·050			
200	4·956				

die Änderung der Thermokraft mit der Temperatur. Diese Kurve zeigt deutlich einen Gipfel (in *b*), der bei 120—130° liegt. Diesem Gipfel entspricht ein Richtungswechsel in der Kurve der Thermokräfte *ABC*. Wäre *b* eine Spitze, so hätte die Kurve *ABC* in *B* einen Knickpunkt.

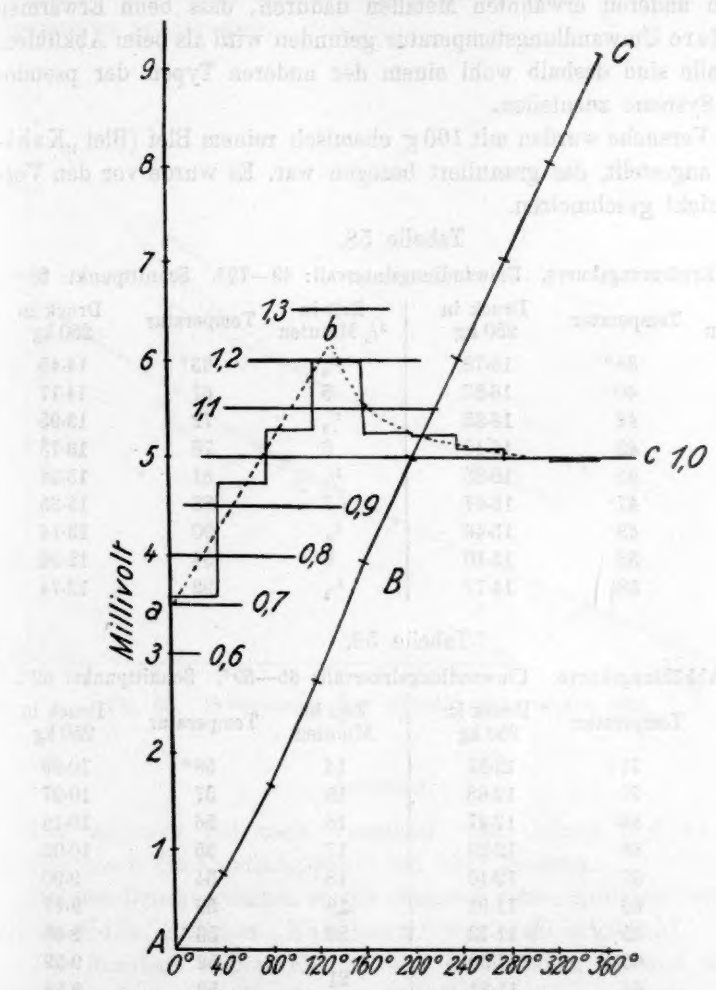


Fig. 37. Thermokräfte *Ni—Ag* (v. Hevesy u. Wolff).

Die Erklärung dieses Punktes — die von v. Hevesy und Wolff nicht gegeben wurde — liegt in der angegebenen Modifikationsänderung des Silbers. Die Übereinstimmung in den Temperaturen ist hinreichend genau.

Blei.

Das Blei tritt nach den Versuchen von Cohen und van den Bosch[1]) in zwei Modifikationen auf.

Wie schon erwähnt, unterscheiden sich Blei und Antimon gegenüber den anderen erwähnten Metallen dadurch, dass beim Erwärmen eine tiefere Umwandlungstemperatur gefunden wird als beim Abkühlen. Die Metalle sind deshalb wohl einem der anderen Typen der pseudobinären Systeme zuzuteilen.

Die Versuche wurden mit 100 g chemisch reinem Blei (Blei „Kahlbaum") angestellt, das granuliert bezogen war. Es wurde vor den Versuchen nicht geschmolzen.

Tabelle 58.

Blei. Erwärmungskurve. Umwandlungsintervall: 49—72°. Schnittpunkt: 59°

Zeit in 1/2 Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in 1/2 Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	38°	16·78	1/2	63°	14·45
1/2	40	16·57	5	67	14·17
1	42	16·35	1/2	72	13·95
1/2	43	16·10	6	76	13·73
2	45	15·88	1/2	81	13·24
1/2	47	15·67	7	86	13·35
3	49	15·46	1/2	90	13·14
1/2	53	15·10	8	94	12·94
4	58	14·77	1/2	99	12·74

Tabelle 59.

Blei. Abkühlungskurve. Umwandlungsintervall: 65—59°. Schnittpunkt: 62°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	71°	12·87	14	58°	10·39
1	70	12·68	15	57	10·27
2	69	12·47	16	56	10·16
3	68	12·29	17	55	10·02
4	67	12·10	18	54	9·90
5	66	11·91	19	53	9·77
6	65	11·73	20	53	9·65
7	65	11·50	21	52	9·52
8	64	11·34		52	9·38
9	63	11·17	22	51	9·25
10	62	11·00		50	9·10
11	61	10·85	23	50	8·98
12	60	10·70		49	8·87
13	59	10·55			

[1]) Koninklijke Akad. van Wetensch. te Amsterdam. 1914. S. 822.

Die Resultate zeigen Fig. 38 und die Tabellen 58 und 59. In diesem Fall fällt der Druck beim Erwärmen. Die Umwandlung erfolgt beim Erwärmen zwischen 49 und 72°, beim Abkühlen zwischen 65 und 59°. Die Schnittpunkte der geradlinigen Teile der Druckkurven liegen bei 59 und 62°. Der unäre Umwandlungspunkt ist daher zwischen diesen Temperaturen anzunehmen.

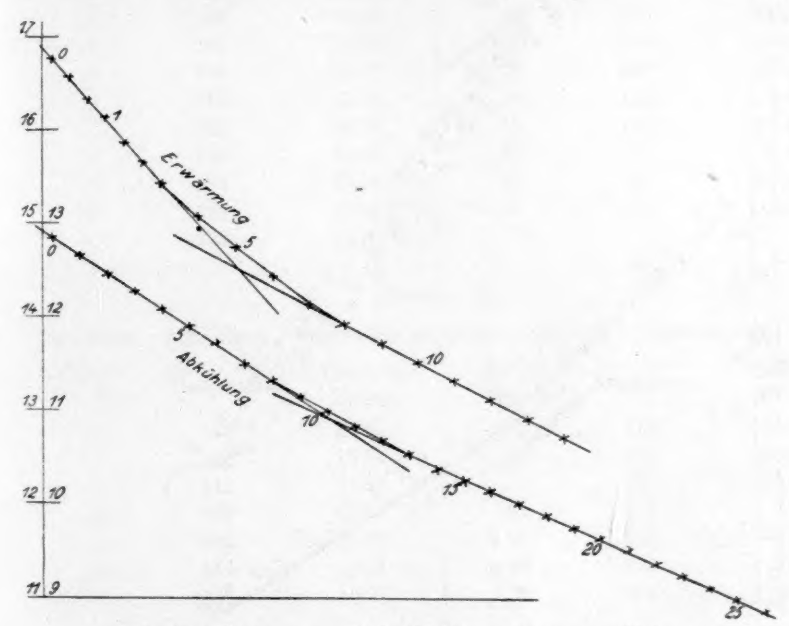


Fig. 38. Erwärmungs- und Abkühlungskurve von Blei.

Antimon.

Das Antimon soll nach Versuchen von Cohen und van den Bosch[1]) einen Umwandlungspunkt bei 101° besitzen.

Bei den Druckversuchen wurde chemisch reines Antimon verwendet (von de Haën, Antimon „Kahlbaum" war nicht erhältlich).

Die Resultate zeigen Fig. 39 und die Tabellen 60 und 61. Die Druckkurve deutet beim Erwärmen auf ein Umwandlungsintervall zwischen 106 und 133°, beim Abkühlen zwischen 142 und 134°. Die Schnittpunkte der geradlinigen Teile liegen bei 124 und 137°, zwischen welchen Temperaturen der unäre Umwandlungspunkt anzunehmen ist.

[1]) Loc. cit.

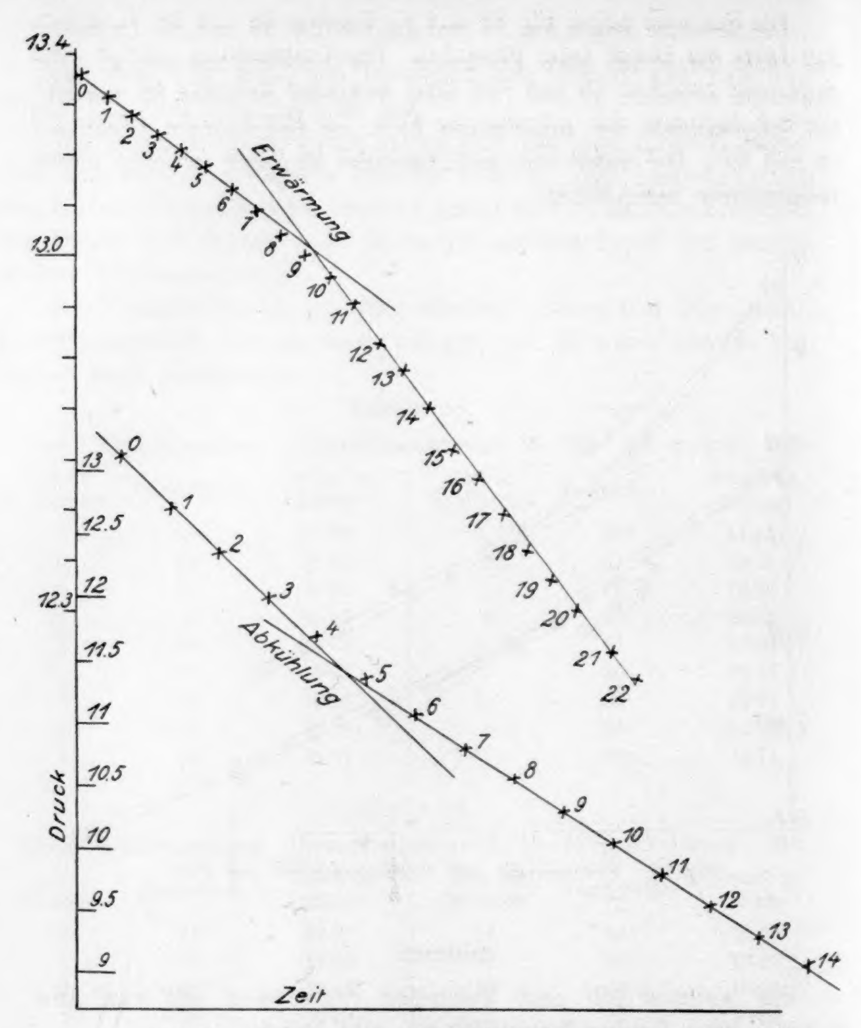


Fig. 39. Erwärmungs- und Abkühlungskurve von Antimon.

Zusammenfassung.

Mit dem neuen elektrisch heizbaren Druckapparat wurden die Umwandlungen von Zinn, Zink, Wismut, Kadmium, Kupfer, Blei und Antimon, die von Cohen und seinen Mitarbeitern gefunden wurden, bestätigt. Eine Umwandlung von Silber wurde neu gefunden und gezeigt, dass ältere Versuche hiermit in Übereinstimmung sind. Die Erklärung der Umwandlungsintervalle wurde in der neuen Theorie der Allotropie

Tabelle 60.

Antimon. Erwärmung. Umwandlungsintervall: 108—133°. Schnittpunkt: 124°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	80°	13·35	12	138°	12·82
1	86	13·31	13	142	12·77
2	91	13·27	14	146	12·69
3	96	13·23	15	150	12·61
4	101	13·20	16	154	12·55
5	106	13·17	17	158	12·48
6	110	13·12	18	162	12·41
7	115	13·08	19	166	12·35
8	119	13·03	20	171	12·29
9	124	12·99	21	175	12·21
10	129	12·95	22	178	12·15
11	133	12·90			

Tabelle 61.

Antimon. Abkühlung. Umwandlungsintervall: 142—134°. Schnittpunkt: 137°.

Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur	Druck in 250 kg
0	148°	12·67	7	126°	10·52
1	145	12·31	8	123	10·27
2	142	11·98	9	121	10·01
3	139	11·67	10	119	9·74
4	136	11·32	11	117	9·50
5	134	11·03	12	114	9·26
6	131	10·77	13	111	9·05

von Smits gefunden. Die Umwandlungsintervalle sind auch die Ursache, weshalb diese Umwandlungen bisher nicht durch Erwärmungs- und Abkühlungskurven gefunden sind.

Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte.

Von

G. v. Georgievics.

(Eingegangen am 27. 5. 15.)

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Vorgänge, welche sich in wässerigen Lösungen von Elektrolyten abspielen, hat bekanntlich nicht immer zu befriedigenden Resultaten geführt. Es gilt dies namentlich für den wichtigsten Fall, für das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, dem die Mehrzahl der starken Elektrolyte nicht gehorchen, ohne dass es bisher trotz vielfacher Bemühungen gelungen wäre, eine befriedigende Erklärung für diese „Anomalie der starken Elektrolyte“ zu finden.

Auf eine Besprechung der vielen Versuche, welche zur Aufklärung dieses Widerspruchs zwischen Theorie und Experiment gemacht worden sind, kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei aber doch konstatiert, dass heute wohl niemand mehr das Bestehen einer chemischen Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ernstlich bezweifelt, und dass eine Reihe von Forschern in diesem, früher nicht beachteten Umstand eine Erklärung für das so verschiedene Verhalten der Elektrolyte sucht. Wenn dies bisher auch nicht ganz gelungen ist, so hat man doch durch den experimentellen Nachweis, dass die mehrfach und schon recht frühzeitig gemachte Annahme einer „Ionenhydratation“ berechtigt ist, einen wichtigen Schritt nach vorwärts gemacht. Dieser glückliche Gedanke, welcher uns eine Erklärung für die bei den Wanderungsgeschwindigkeiten obwaltenden Verhältnisse gebracht hat, ist jedoch nicht weiter verfolgt worden.

Von der Überzeugung ausgehend, dass bei einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff auch der nicht dissociierte Teil eines gelösten Elektrolyten ins Spiel kommen müsse, und dass es sich hier um einen Vorgang handelt, welcher der Adsorption analog ist, habe ich den Versuch gemacht, Beziehungen zwischen dem Verdünnungsgesetz der Elektrolyte und der chemischen Affinität der letzteren gegen Wasser aufzufinden.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildete die Formel, durch welche das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck gebracht wird: $\frac{Ci^n}{Cs} = K$[1]. Die Formel enthält im Zähler einen Exponenten, der nach Ostwald, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, für binäre Elektrolyte = 2 ist. Später hatte van 't Hoff gefunden, dass dieser Exponent besser = 1·5 gesetzt wird und noch später hat L. Storch[2]) vorgeschlagen, denselben allgemein mit n zu bezeichnen, da derselbe scheinbar für verschiedene Elektrolyte verschieden gross ist. Es war daher möglich, dass die Unterschiede im Verhalten der Elektrolyte in diesem n-Wert zum Ausdruck kommen, und dass diesem Wert eine besondere Bedeutung innewohnt. — In Verfolgung des oben genannten Zieles ergab sich daher die Aufgabe, einen Weg zu suchen, auf welchem sich Beziehungen dieser n-Werte zu anderen Eigenschaften der betreffenden Stoffe ergeben konnten. Dies geschah auf folgende Weise: Nehmen wir an, es wäre $n = 1$, dann würde die graphische Darstellung von $\frac{Ci^n}{Cs} = K$ eine gerade Linie ergeben, die man als die Resultierende zweier Kräfte, der einen, welche die Komponenten des Elektrolyten zusammenhält, und einer zweiten, die ihn in Ionen zu spalten sucht, auffassen kann. Stellen wir uns weiter vor, es käme eine dritte Kraft ins Spiel, welche bei steigender Konzentration Ci (die Konzentration des dissociierten Teiles) zu verkleinern sucht. Wenn dies geschieht, dann wird n grösser als 1 werden müssen. Tatsächlich ist dieser Exponent bei allen Elektrolyten grösser als 1, und es entsteht nun die Frage, welche Kräfte diese Vergrösserung von n bewirken könnten.

Bei Adsorptionen, an welche zunächst gedacht werden musste, üben bekanntlich[3]) die Moleküle des Adsorbens eine chemische Anziehung auf die Moleküle des aufgenommenen Stoffs aus. Wirkt nun Wasser auf den nicht dissociierten Teil eines Elektrolyten als Adsorbens, dann könnte möglicherweise die hierbei auftretende Anziehung die Ionenspaltung behindern und dadurch eine Vergrösserung des n der Storch-

[1]) Ci bedeutet die Konzentration des dissociierten Teiles, Cs die des nichtdissociierten; K ist eine Konstante.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 13 (1896); W. D. Bancroft, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 188 (1899).

[3]) Es werden hier die Ergebnisse meiner Studien über Adsorption in Lösungen [Monatsh. f. Chemie 1911, S. 466, 857, 969; 1913, S. 733, 751, 1851; 1914, S. 643; als Auszug in Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 269 (1913)] als bekannt vorausgesetzt.

schen Formel bewirken. — Auch eine Adsorption der Ionen durch Wasser, die der meist angenommenen „Hydratation“ der Ionen entspricht, müsste eine Vergrösserung von n zur Folge haben. Denn die „Bildung von Wasserhüllen um die Ionen“ wird die Beweglichkeit derselben beeinträchtigen, und es würden daher, im Falle einer Ionenadsorption durch Wasser, die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte von Ci in der Verdünnungsformel kleiner gefunden werden müssen.

Diese Betrachtung zeigt demnach, dass eine Adsorption des gelösten Elektrolyten durch Wasser eine Vergrösserung des n in der Storchschen Formel bedingen könnte. Da nun die Adsorption von der chemischen Affinität der in Frage kommenden Stoffe zueinander bedingt wird, so wäre hiermit eine mögliche Beziehung zwischen dem Verdünnungsgesetze und der chemischen Affinität der Elektrolyte gegen Wasser gefunden. Ist diese Beziehung wirklich vorhanden, dann müssen die n-Werte der Elektrolyte ihrer chemischen Affinität zu Wasser parallel laufen, vorausgesetzt, dass nicht noch andere Einflüsse vorhanden sind, die diese Beziehung verdecken.

In ähnlicher Weise wie eine Ionenadsorption könnte auch eine zwischen den Ionen wirkende Anziehung, an deren Vorhandensein nicht gezweifelt werden kann, eine Vergrösserung der n-Werte bewirken. Denn auch diese Anziehung wird eine Beeinträchtigung der Ionenbeweglichkeit und in weiterer Folge eine Verkleinerung der Werte für Ci bedingen. Die gegenseitige Anziehung der Ionen wird bei Vorhandensein von Wasserhüllen um die Ionen geringer werden; je stärker demnach die Adsorption ist, welche der gelöste Elektrolyt erleidet, um so weniger wird die Ionenanziehung zur Geltung kommen können und umgekehrt. Bei gleichzeitiger Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung wird demnach die oben genannte Beziehung zwischen den chemischen Affinitäten und den entsprechenden n-Werten vielleicht gar nicht mehr in Erscheinung treten.

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse sind die n-Werte für eine grössere Anzahl von Säuren und Salzen berechnet worden.

Dies geschah auf folgende Weise: Aus der Gleichung $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ wurde der Dissociationsgrad und aus diesem und der betreffenden Konzentration Ci und Cs berechnet. Bezeichnet man diese für eine Konzentration mit Ci_1 und Cs_1 und für die nächstfolgende mit Ci_2 und Cs_2, so ergibt sich die Gleichung $\frac{Ci_1^n}{Cs_1} = \frac{Ci_2^n}{Cs_2}$, aus welcher das n gerechnet werden kann.

Da die n-Werte auch bei einem und demselben Elektrolyten nicht konstant sind, so musste für jeden einzelnen eine ganze Reihe dieser

Werte gerechnet werden. In den folgenden Tabellen 1, 2, 3, 4 sind diese Werte für Säuren zusammengestellt.

Tabelle 1.

Konzentration	*n*-Werte von				
	HCl	HBr	HJ	HNO_3	H_2SO_4
0·0005—0·001	—	—	—	—	1·34
0·001—0·002	1·08	—	—	1·09	1·4
0·002—0·005	1·17	—	—	1·19	1·5
0·005—0·01	1·2	—	—	1·21	1·56
0·01—0·02	(1·18)	—	—	1·24	1·47
0·02—0·05	1·26	—	—	1·28	1·48
0·05—0·1	—	—	—	1·27	1·51
0·1—0·2	1·32	1·27	1·23	(1·41)	1·18
0·2—0·5	1·34	1·45	1·37	1·36	1·11
0·5—1	1·66	1·71	1·61	1·35	1·1
1—2	2·11	2·1	1·95	2·37	1·25
2—3	2·72	2·75	2·79	2·6	1·52
3—4	3·9	4·27	4·38	3·9	1·86
4—5	7·42*	—	—	7·78	2·64
5—7	—	—	—	—	4·93*

Tabelle 2.

Ameisensäure		Essigsäure		Buttersäure	
Konzentration	*n*	Konzentration	*n*	Konzentration	*n*
—	—	0·1—0·5	2·07	0·114—0·572	2·52
—	—	0·5—1	2·55	0·572—1·15*	5·3
1·094—2·131	2·13	1—2	3·62	—	—
2·131—4·65	2·97	2—3	33·3	—	—
4·65 —6·96	7·83	—	—	—	—

Tabelle 3.

Konzentration	*n*-Werte von		
	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure
0·0459—0·1016	2·04	1·83	—
0·1016—0·4287	2·24	1·95	—
0·4287—0·8454	(1·78)	2·42	—
0·8454—1·3345	2·77	3·49	—
1·3345—1·593	2·53	10·8	—
1·593 —1·887	5·25	14·4	—
0·648 —1·043	—	3·04	2·5
1·043 —1·38	—	5·32	5·3
1·38 —1·887	—	14·4	29·3

Tabelle 4.

Konzentration	*n*-Werte von Oxalsäure	Malonsäure	Weinsäure	Apfelsäure	Bernsteinsäure	Glutarsäure	Adipinsäure
2048—1024	1·21	1·43	1·66	1·73	1·84	—	—
1024—512	1·14	1·55	1·76	1·75	—	1·91	(1·89)
512—256	1·14	1·65	1·79	1·86	1·88	1·95	1·97
256—128	1·19	1·72	1·84	1·85	(1·96)	(1·91)	(1·93)
128—64	1·21	1·79	1·87	(1·82)	1·95	1·97	1·99
64—32	1·3	1·83	1·9	2·01	1·96	—	—
Mittelwerte der *n*	1·2	1·66	1·8	1·84	1·92	1·94	1·95

Bemerkungen zu den Tabellen 1—4.

Die Daten für das Leitvermögen sind für Tabelle 1, 3 und für Essigsäure den Physik.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Aufl. S. 1104, 1106, 1107, 1098, 1099, 1104); jene für Ameisensäure, Buttersäure und Tabelle 4 dem Buche „Leitvermögen der Elektrolyte“ von Kohlrausch-Holborn (1898, S. 154, 155, 176, 177, 178, 179, 181) entnommen. Die letzteren, welche als molekulare Leitfähigkeiten angegeben sind, wurden auf äquivalente Werte umgerechnet.

Zur Berechnung der Grenzleitfähigkeiten wurden für Tabelle 1, 2 die von Kohlrausch und Steinwehr angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten (F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 80), für Tabelle 3 und 4 jene von Bredig [Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 233, 237 (1894)] benutzt. Die letzteren sind noch mit dem Umrechnungsfaktor 1·069 multipliziert worden. — Bei den mit einem * bezeichneten Zahlen tritt ein Fallen der Werte für Ci mit steigender Konzentration ein.

Zu Tabelle 3 sei schliesslich noch bemerkt, dass die meisten der angegebenen Werte durch Interpolation gerechnet werden mussten, um sie vergleichbar zu machen. Dadurch sind wohl manche Unstimmigkeiten veranlasst worden.

Die Betrachtung dieser vier Tabellen ergibt folgendes: Die n-Werte sind, wie schon erwähnt, nicht konstant; mit steigender Konzentration tritt ausnahmslos ein Grösserwerden derselben ein[1]). Nur bei Schwefelsäure zeigt sich innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches ein Minimum dieser Werte, das wahrscheinlich mit der zweiten Dissociationsstufe dieser Säure in Zusammenhang steht. Die Werte für Ci steigen, wie nicht anders zu erwarten ist, mit der Konzentration; in einigen Fällen werden sie aber, bei den höchsten Konzentrationen, wieder kleiner. Hier fangen offenbar jene Komplikationen an, welche man als die Anomalie der konzentrierten Lösungen bezeichnet.

Ein Vergleich der den gleichen Konzentrationen ent-

---

[1]) Vereinzelte Abweichungen (dieselben sind in Klammer gesetzt worden) sind sicher durch Versuchsfehler bedingt.

sprechenden n-Werte ergibt folgendes: In der Gruppe der Mineralsäuren finden wir gleich grosse n, bis auf Schwefelsäure, wo die bis zum Bereiche des erwähnten Minimums gehenden n-Werte die grössten sind. Hier ist demnach die in der Einleitung gemachte Voraussetzung erfüllt, da das Studium einer Reihe von Zustandseigenschaften wässeriger Salzlösungen (innere Reibung, Löslichkeitsbeeinflussung u. a.) ergeben hat[1]), dass das Sulfation eine grössere chemische Affinität gegen Wasser besitzt als die Halogenionen. Bezüglich der letzteren liegen widersprechende Angaben vor, woraus man schliessen kann, dass ihre Affinitäten gegen Wasser so ziemlich gleich gross sein dürften. — In der Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure einerseits, Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure andererseits steigen die n-Werte, wenn man von jenen, die den verdünntesten Lösungen entsprechen, absieht, von der ersten bis zur letzten Säure, also ebenso wie die inneren Reibungen ihrer wässerigen Lösungen und die molekularen Lösungswärmen, und mithin auch ebenso wie die ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol entsprechenden x-Werte. — In der Gruppe der zweibasischen Fettsäuren endlich steigen die n-Werte in der Reihenfolge: Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure — demnach in gleicher Ordnung wie die Koeffizienten der innern Reibung ihrer Natronsalze, mit alleiniger Ausnahme von Oxalsäure, deren innere Reibung, entgegen aller Erwartung, grösser ist als die der Malonsäure.

Es war leider nicht möglich, diese Untersuchung auch bei Benzoesäure und Salicylsäure durchzuführen, da die Leitfähigkeiten für Salicylsäure nur bis zur Konzentration 0·015 ermittelt sind und die in Frage stehende Beziehung der n-Werte und der chemischen Affinitäten gegen Wasser häufig erst bei höheren Konzentrationen in Erscheinung tritt. Bis zu der angegebenen Konzentration zeigen Benzoesäure und Salicylsäure gleich grosse n-Werte.

Innerhalb einer Gruppe von Säuren besteht demnach Parallelität zwischen den n-Werten und den innern Reibungen und es kann demnach, im Hinblick auf die zwischen innerer Reibung und chemischer Affinität bestehenden Beziehungen[2]) geschlossen werden, dass die Grösse der n-Werte von Säuren durch die chemische Affinität bestimmt wird, welche diese Elektrolyte zu Wasser besitzen.

---

[1]) Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Forschungsergebnisse findet man in der Abhandlung von N. Dhar, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 57 (1914), nebst wertvollen Zusätzen von C. Drucker.

[2]) Siehe die II. Abhandlung über den Verteilungssatz, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 47 (1915).

Da weiter Beziehungen der inneren Reibung zu den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nachgewiesen worden sind[1]), so kann man folgern, dass auch zwischen den letzteren und den n-Werten eine Beziehung vorhanden sein muss. Eine grössere innere Reibung entspricht einer kleineren Wanderungsgeschwindigkeit und umgekehrt, und es sollte demnach auch zwischen der letzteren und den n-Werten ein solches Verhältnis bestehen. Das ist nun tatsächlich der Fall, ja es ist diese Beziehung sogar vollkommener als jene zwischen der inneren Reibung und den n-Werten, da sie für die oben genannten einbasischen Fettsäuren auch ohne Einteilung in zwei Gruppen Geltung besitzt. Ordnet man diese Säuren nach der Grösse der Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Anionen, so erhält man die Reihe:

Tabelle 5.

	a' [2])
Ameisensäure	51·2
Essigsäure	38·3
Monochloressigsäure	37·3
Dichloressigsäure	35·4
Trichloressigsäure	32·8
Buttersäure	30·7

während ihre Anordnung nach den n-Werten dieselbe Reihe in umgekehrter Folge gibt. — Das Gleiche gilt auch für die Gruppe der zweibasischen Fettsäuren, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist:

Tabelle 6.

	a' [3])	Mittlere n-Werte
Oxalsäure	71·1	1·2
Malonsäure	62·2	1·66
Weinsäure	57·9	1·8
Apfelsäure	57·6	1·83
Bernsteinsäure	56·2	1·92
Glutarsäure	52·5	1·94
Adipinsäure	49·6	1·97

Bemerkenswert ist das Verhalten der gechlorten Essigsäuren in bezug auf ihre Wanderungsgeschwindigkeiten; denn hier entspricht, im Gegensatz zu den andern

[1]) Wagner, Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 49 (1890); G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 243 (1894) und eine Reihe neuerer Arbeiten.

[2]) a' bedeutet die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, vgl. G. Bredig, loc. cit.

[3]) Nach Bredig, loc. cit.

Säuren, eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit einer kleineren Leitfähigkeit. Es hat demnach auch die von einigen Autoren ausgesprochene Regel, zufolge welcher die Leitfähigkeiten den inneren Reibungen umgekehrt proportional sein sollen, hier keine Gültigkeit.

Die nachgewiesene Beziehung zwischen den n-Werten der Säuren und den Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen kann als eine weitere Stütze der Ansicht betrachtet werden, dass die chemischen Affinitäten, welche Säuren gegen Wasser besitzen, in ihren n-Werten zum Ausdruck kommen.

Es sei hier auch noch darauf hingewiesen, dass die Annahme der Bildung von Adsorptionsverbindungen beim Auflösen von Elektrolyten in Wasser auch mit den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Beziehung gebracht werden kann. Aus dem positiven Vorzeichen der Hydratationswärme folgt nämlich, dass auch Adsorptionsverbindungen mit Wasser als Adsorbens mit steigender Temperatur zerfallen müssen. Dies muss, wenn es sich um Elektrolyte handelt, eine Vergrösserung der Ionenbeweglichkeit zur Folge haben, die um so bedeutender sein wird, je mehr die Ionen durch ihre Affinität zu Wasser in ihrer Beweglichkeit behindert waren. Dies sollte nun auch in den Temperaturkoeffizienten in jenen Fällen zum Ausdruck kommen, wo die Vergrösserung der Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung hauptsächlich durch eine erhöhte Ionenbeweglichkeit bedingt wird. Ein solches Parallellaufen der Temperaturkoeffizienten und der chemischen Affinitäten gegen Wasser lässt sich tatsächlich bei Salzen konstatieren und kommt auch in dem Befunde von H. Jones und Springer[1]) zum Ausdruck, wonach der genannte Temperaturkoeffizient am grössten bei jenen Salzen ist, die am stärksten hydratisiert sind.

n-Werte von Basen und Salzen.

In den folgenden Tabellen sind die n-Werte von Kalium- und Natriumoxydhydrat und die von 25 Salzen zusammengestellt.

Aus diesen Zusammenstellungen ist folgendes zu entnehmen: Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass die n-Werte von Kalium- und Natriumoxydhydrat, ebenso wie jene der Säuren, mit steigender Verdünnung dem Endwert 1 zustreben; die von Natriumoxydhydrat sind in höheren Konzentrationen (von 0·1 angefangen) grösser als jene von Kalihydrat, was der grösseren chemischen Affinität des Natriumions zu Wasser entspricht.

---

[1]) Cöthener Chem. Zeitg. 1914, S. 44.

Tabelle 7.

Konzentration	*n*-Werte von	
	KOH	$NaOH$
0·001—0·002	1·3	—
0·002—0·006	—	1·02
0·005—0·01	1·32	—
0·006—0·01	—	1·13
0·01—0·03	(1·44)	1·14
0·03—0·05	1·34	1·27
0·05—0·1	(1·46)	1·3
0·1—0·5	1·37	1·53
0·5—1	1·54	1·73
1—2	1·88	2·07
2—3	2·33	3·15

Tabelle 8[1]).

Konzentration	*n*-Werte von	
	$CsNO_3$	$RbNO_3$
0·000977—0·001953	2·85	1·87
0·001953—0·00391	2·36	1·55
0·00391—0·00781	1·62	(2·07)
0·00781—0·01562	(1·19)	1·55
0·01562—0·03125	1·63	1·34
0·03125—0·0625	1·68	1·51
0·0625—0·125	1·6	1·75
0·125—0·25	1·61	1·48
0·25—0·5	—	1·58

Tabelle 9.

Konzentration	*n*-Werte von			
	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$	K_2SO_4
0·0001—0·0002	1·43	1·56	1·5	1·34
0·0002—0·0005	1·51	1·51	1·52	1·42
0·0005—0·001	1·49	1·48	1·48	1·43
0·001—0·002	1·48	1·49	1·46	1·49 (0·001—0·005)
0·002—0·005	1·53	1·5	1·47	
0·005—0·01	1·51	1·48	1·48	1·5
0·01—0·02	1·51	1·42	1·49	1·48
0·02—0·05	1·53	1·47	1·45	1·48
0·05—0·1	1·49	1·48	1·45	1·43
0·1—0·2	1·49	1·47	1·44	1·4
0·2—0·5	1·49	1·51	1·49	1·37
0·5—1	1·54	1·61	1·61	1·61
1—2	1·67	1·87	—	—
2—3	1·77	2·37	—	—

[1]) Die Daten für das Leitvermögen sind bei dieser Tabelle der Abhandlung von W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 219 (1902) entnommen.

Tabelle 10.

<table>
<tr><th rowspan="2">Konzentration</th><th colspan="6">n-Werte von</th></tr>
<tr><th>CsCl</th><th>RbCl</th><th>KCl</th><th>NH_4Cl</th><th>NaCl</th><th>LiCl</th></tr>
<tr><td>0·0001—0·0002</td><td>1·3</td><td>1·67</td><td>1·36</td><td>1·7</td><td>1·4</td><td>1·48</td></tr>
<tr><td>0·0002—0·0005</td><td>1·39</td><td>1·49</td><td>1·45</td><td>1·57</td><td>1·48</td><td>1·55</td></tr>
<tr><td>0·0005—0·001</td><td>1·4</td><td>1·51</td><td>1·48</td><td>—</td><td>1·48</td><td>1·55</td></tr>
<tr><td>0·001—0·002</td><td>1·5</td><td>1·43</td><td>1·49</td><td>1·54</td><td>1·48</td><td>1·48</td></tr>
<tr><td>0·002—0·005</td><td>1·46</td><td>1·46</td><td>1·48</td><td>1·52</td><td>1·47</td><td>1·48</td></tr>
<tr><td>0·005—0·01</td><td>1·49</td><td>1·5</td><td>1·47</td><td>1·46</td><td>1·45</td><td>1·48</td></tr>
<tr><td>0·01—0·02</td><td rowspan="4">1·43</td><td>1·45</td><td>1·45</td><td>1·47</td><td>1·48</td><td>1·47</td></tr>
<tr><td>0·02—0·03</td><td>1·53</td><td rowspan="2">1·4</td><td>1·46</td><td rowspan="2">1·45</td><td rowspan="2">1·45</td></tr>
<tr><td>0·03—0·05</td><td>1·49</td><td>1·45</td></tr>
<tr><td>0·05—0·1</td><td>1·39</td><td>1·41</td><td>1·47</td><td>1·44</td><td>1·47</td></tr>
<tr><td>0·1—0·2</td><td rowspan="4">—</td><td rowspan="4">1·28</td><td>1·36</td><td>1·36</td><td>1·42</td><td>1·46</td></tr>
<tr><td>0·2—0·3</td><td rowspan="2">1·32</td><td>1·3</td><td rowspan="2">1·43</td><td rowspan="2">1·48</td></tr>
<tr><td>0·3—0·5</td><td>1·27</td></tr>
<tr><td>0·5—1</td><td>1·27</td><td>1·29</td><td>1·49</td><td>1·59</td></tr>
<tr><td>1—2</td><td>—</td><td>—</td><td>1·35</td><td>1·3</td><td>1·68</td><td>1·84</td></tr>
<tr><td>2—3</td><td>—</td><td>—</td><td>1·44</td><td>1·39</td><td>2·17</td><td>2·28</td></tr>
<tr><td>3—4</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>1·45</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>4—5</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>1·83</td><td>—</td><td>—</td></tr>
</table>

Tabelle 11.

<table>
<tr><th rowspan="2">Konzentration</th><th colspan="5">n-Werte von</th></tr>
<tr><th>RbJ</th><th>KJ</th><th>NH_4J</th><th>NaJ</th><th>LiJ</th></tr>
<tr><td>0·0001—0·0002</td><td>—</td><td>1·26</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·0002—0·0005</td><td>—</td><td>1·33</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·0005—0·001</td><td>—</td><td>1·47</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·001—0·002</td><td>—</td><td>1·46</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·002—0·005</td><td>—</td><td>1·44</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·005—0·01</td><td>—</td><td>1·43</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·01—0·02</td><td>—</td><td>1·43</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·02—0·05</td><td>—</td><td>1·41</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·05—0·1</td><td>—</td><td>1·26</td><td>1·35</td><td>1·46</td><td>1·62</td></tr>
<tr><td>0·1—0·2</td><td>1·39</td><td rowspan="2">1·28</td><td>1·4</td><td>1·4</td><td>1·39</td></tr>
<tr><td>0·2—0·5</td><td>1·27</td><td>1·31</td><td>1·4</td><td>1·44</td></tr>
<tr><td>0·5—1</td><td>1·2</td><td>1·2</td><td>1·18</td><td>1·41</td><td>1·51</td></tr>
<tr><td>1—2</td><td>1·26</td><td>1·27</td><td>1·24</td><td>1·61</td><td>1·68</td></tr>
<tr><td>2—3</td><td>1·5</td><td rowspan="2">1·75</td><td rowspan="2">1·55</td><td rowspan="2">2·43</td><td rowspan="2">2·38</td></tr>
<tr><td>3—4</td><td>2·17</td></tr>
</table>

Ein ganz anderes Bild als die Säuren und die genannten Basen geben die Salze (Tabelle 8—13). Wenn man auch die gegebenen Zahlen im Hinblick auf manche Unsicherheiten, namentlich bei den zu ihrer Berechnung angewendeten Werten für die Grenzleitfähigkeiten als nicht

Tabelle 12.

Konzentration	n-Werte von			
	$KC_2H_3O_2$	$NH_4C_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$	$LiC_2H_3O_2$
0·0002—0·0005	3·5	—	—	—
0·0005—0·001	1·84	—	—	—
0·001—0·002	1·68	—	—	—
0·002—0·005	1·69	—	—	—
0·005—0·01	1·55	—	—	—
0·01—0·02	1·59	—	—	—
0·02—0·03	1·5	—	—	—
0·03—0·05	1·46	—	—	—
0·05—0·1	1·51	—	—	—
0·1—0·2	1·5	—	1·51	1·62
0·2—0·5	1·52	—	1·59	1·74
0·5—1	1·66	1·41	1·81	2·23
1—2	2·03	2·59	2·57	4·05
2—3	3·34	3·2	6·16	—

Tabelle 13[1]).

Konzentration	n-Werte von			
	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$
0·001—0·002	1·61	1·4	1·44	1·46
0·002—0·01		1·42	1·46	1·45
0·01—0·05	1·45	1·41	1·49	1·45
0·05—0·1	1·4	1·38	1·39	1·37
0·1—0·5	1·37	1·36	1·37	1·49
0·5—1	1·42	1·44	1·51	1·68

durchaus verlässlich bezeichnen kann, so ergibt sich doch aus dem ganzen Zahlenmaterial, welches recht verschiedene Salze umfasst, mit Sicherheit, dass die n-Werte von Salzen ganz anders verlaufen als jene der Säuren und Basen. Ein Kleinerwerden derselben mit wachsender Verdünnung findet hier nur bei jenen n-Werten statt, welche den grössten Konzentrationen entsprechen, und auch die bei den Säuren und Basen konstatierte Parallelität dieser Werte und der chemischen Affinität der betreffenden Elektrolyte zu Wasser ist hier nicht

[1]) Die Leitfähigkeiten für die Tabellen 7—13 (mit Ausnahme von Tabelle 8) sind den Tabellen von Landolt-Börnstein (S. 1102—1106) entnommen. Für die Ionenbeweglichkeiten wurden benutzt die Angaben von F. Förster (Elektrochemie S. 80), für Tabelle 13 jene von Kohlrausch-Holborn (S. 200), doch wurde der Wert für $^1/_2 Ba^{\cdot}$ auf 55 erniedrigt und jener für $^1/_2 Mg^{\cdot}$ auf 49·7 erhöht.

vorhanden; die n-Werte der verschiedenen Salze sind im allgemeinen nahezu gleich gross.

Nur bei den Acetaten der Alkalien (Tabelle 12) zeigt sich eine starke Andeutung des Vorhandenseins einer solchen Beziehung bei den n-Werten der höheren Konzentrationen, indem diese in der Reihe *K*, *Na*, *Li* von links nach rechts wachsen, ebenso wie die chemischen Affinitäten, welche diese Ionen Wasser gegenüber besitzen. Auch sind hier die n-Werte im allgemeinen grösser als die der andern Salze.

Betrachtet man die anderen Salzreihen, so bemerkt man wohl, dass in den höchsten Konzentrationen die n-Werte von *Na* und *Li* meist grösser sind als die der entsprechenden Kaliumsalze; andererseits finden wir aber bei *Cs* und *Rb* n-Werte, die nicht kleiner sind als die entsprechenden Werte für *K*, sondern grösser. Der Verlauf der n-Werte bei Salzen ist demnach durchaus verschieden von jenem, welcher bei den Säuren und Basen konstatiert worden ist.

Um zu einer Erklärung für diese Unterschiede, sowie für den Verlauf der n-Werte überhaupt zu kommen, muss auf jene Vorstellung zurückgegriffen werden, welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung gebildet hatte, derzufolge sich der Zerfall eines Elektrolyten in seine Ionen als die Wirkung zweier Kräfte darstellt (vgl. Einleitung). Wenn diese allein, ohne weitere Beeinflussung durch Adsorption und Ionenanziehung zur Wirkung kommen, dann muss das n der Verdünnungsformel $= 1$ werden, ein Idealfall, der bei Säuren und Basen auch wirklich eintritt, wenn die Verdünnung bis zum Aufhören der Adsorption[1]) fortgeschritten ist (vgl. Tabelle 1 und 7). Das allmähliche Wachsen der n-Werte mit steigender Konzentration, das bei allen Säuren und den zwei untersuchten Basen statthat, wird durch die adsorbierende Wirkung des Wassers bewirkt und muss durch diese bedingt sein, da die n-Werte dieser Elektrolyte ihren chemischen Affinitäten zu Wasser parallel laufen. Der Verlauf dieser n-Werte entspricht demnach vollkommen den entwickelten Vorstellungen.

Bei den Salzen sind die Verhältnisse komplizierter. Da hier die n-Werte — wenn wir von den höchsten Konzentrationen absehen — bei wachsender Verdünnung nicht kleiner werden, so muss in dem

---

[1]) Dass Adsorptionen in stärkster Verdünnung verschwinden, ist in der zweiten Abhandlung der „Studien über Adsorption in Lösungen", Monatsh. f. Chemie 1911, S. 857, gezeigt worden. Diese durch das Experiment begründete Anschauung lässt sich übrigens, entgegen einigen in der Literatur befindlichen Angaben auch theoretisch erklären, wenn man berücksichtigt, dass Wasser stark associiert ist, und dass diese Association beim Auflösen von Stoffen in Wasser verändert wird.

Masse, als die Adsorption schwächer wird, eine weitere Kraft ins Spiel kommen, welche das Kleinerwerden der n-Werte verhindert, und diese Kraft kann wohl nur die Ionenanziehung sein. Dadurch wird auch die Beziehung zwischen den n-Werten und den chemischen Affinitäten verdeckt; denn ebenso wie infolge der Adsorption die n-Werte der Alkalisalze in der Reihe *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li* von links nach rechts grösser werden sollten, muss die Ionenanziehung aus dem in der Einleitung genannten Grund in umgekehrter Reihenfolge stärker werden und ein Grösserwerden der n-Werte in diesem Sinne bewirken. Die Konstanz der n-Werte bei wachsender Verdünnung und die annähernde Gleichheit der n verschiedener Salze erscheint demnach erklärlich, und es ist nurmehr die Frage zu beantworten, warum denn die Ionenanziehung, welche dieses Verhalten bedingt, nur bei den Salzen und nicht auch bei den Säuren und Basen zur Wirkung kommt.

Die Beantwortung dieser Frage wird erleichtert, wenn man berücksichtigt, dass der Grund für die grosse Verschiedenheit in dem Verhalten der genannten Elektrolyte nur in einer solchen Eigenschaft derselben, bzw. ihrer Ionen gesucht werden kann, in welcher die zwischen Salzen einerseits, den Säuren und Basen andererseits bestehende Verschiedenheit in ebenso auffallender Weise zum Ausdruck kommt. Eine solche Eigenschaft ist, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Ihre Beziehung zur Ionenanziehung wird leicht erkannt, wenn man berücksichtigt, dass diese durch eine Entfernung der Ionen voneinander, mithin auch durch die Ionenwanderung, welche der elektrische Strom bewirkt, verringert werden muss. Da nun das $H^{\cdot}$ und das OH' aussergewöhnlich grosse Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, so wird auch die Ionenanziehung bei Säuren und Basen eine aussergewöhnlich grosse Verminderung erfahren müssen. Es wird demnach verständlich, dass der Einfluss der Ionenanziehung bei diesen Elektrolyten (namentlich bei den Säuren) nicht so wie bei den Salzen in Erscheinung tritt. Wenn dieser Schluss richtig ist, dann werden die besprochenen Verschiedenheiten der n-Werte bei Ausschaltung der Ionenwanderung, d. h. bei Berechnung dieser Werte aus den Gefrierpunktserniedrigungen nicht auftreten dürfen (vgl. weiter unten). — Die Ionenanziehung kommt übrigens höchstwahrscheinlich auch bei den n-Werten von Kaliumoxydhydrat in Betracht. Diese sind, wie schon erwähnt und erklärt worden ist, in den höheren Konzentrationen kleiner als jene von Natronhydrat; bei fortschreitender Verdünnung nehmen aber die n-Werte der Kaliverbindung langsamer ab, so dass sie schliesslich grösser werden als jene von

Natronhydrat. Es kommt hier offenbar, wie bei den Salzen nur in geringerem Masse, nach dem Aufhören der Adsorption die Ionenanziehung zur Geltung, die beim $K^{\cdot}$ stärker als beim $Na^{\cdot}$ sein muss. Die Basen nehmen also in dieser Hinsicht eine Mittelstellung zwischen Säuren und Salzen ein, was mit der Grösse der Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Ionen in Einklang steht.

Die Betrachtung der Tabellen 8—13 zeigt weiter, dass bei den untersuchten Salzen, mit Ausnahme der Alkalinitrate, ein (schon bei Schwefelsäure beobachtetes) Minimum der n-Werte auftritt. Dasselbe zeigt sich besonders deutlich bei den Halogensalzen der Alkalien (und zwar bei derselben Konzentration wie bei Schwefelsäure); es tritt also hier eine Verlangsamung der Dissociation ein. Zur Erklärung dieser Erscheinung können wir annehmen, dass in konzentrierteren Lösungen die Salze zum Teil in Form von Autokomplexverbindungen vorhanden sind, nach deren schliesslichem Zerfall beim Verdünnen eine Verlangsamung der Ionenbildung eintreten könnte. Diese Erklärung findet eine Stütze in folgendem: Bei den Chloriden der Alkalien tritt nämlich dieses Minimum, wenn man den Gang der n-Werte bei fortschreitender Verdünnung betrachtet, zuerst bei K, dann der Reihe nach bei NH_4, Na, Li auf. In dem Masse, in welchem die Tendenz zur Komplexbildung grösser wird, tritt demnach der Zerfall der angenommenen Autokomplexverbindungen auch später, d. h. bei grösserer Verdünnung ein.

Die n-Werte der Alkalinitrate sind am gleichmässigsten; die van 't Hoffsche Formel $\frac{Ci^{1.5}}{Cs} = K$ wird daher bei diesen Salzen am besten anwendbar sein.

n-Werte von Säuren und Salzen aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnet.

Die chemischen Affinitäten der Elektrolyte zu Wasser sind schon vor längerer Zeit als die Ursache abnormer Erscheinungen auf kryoskopischem Gebiet erkannt worden. Erwähnt seien namentlich die Untersuchungen von S. Arrhenius[1]) und W. Biltz[2]), welche gelehrt haben, dass die bei Salzen der alkalischen Erden und der Alkalien auftretenden Anomalien der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, die in einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Minimum dieser Werte zutage treten, von den chemischen Affinitäten der betreffenden Kationen zu Wasser bedingt werden. In analoger Weise äussern sich auch die zwischen Anionen und Wasser vorhandenen Affinitäten, wie man z. B. durch vergleichende Betrachtung der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der Nitrate und Chloride von Kalium und Natrium sehen kann[3]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 491 (1888).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 185 (1902); vgl. auch Jones, Amer. Chem. Journ. 23, 89. 512 (1900).

[3]) Vgl. auch W. Biltz, loc. cit.

Da man, wie in dieser Abhandlung schon gezeigt worden ist, mit Hilfe der n-Werte einen näheren Einblick in die Dissociationsverhältnisse der Elektrolyte gewinnen kann, so war es nunmehr geboten, auch jene n-Werte zu ermitteln, die sich aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen berechnen lassen[1]. Auch hier werden Adsorption und Ionenanziehung die Grösse der n-Werte in bestimmter Weise beeinflussen. Was zunächst die voraussichtliche Wirkung der Adsorption betrifft, so wird die zwischen den Molekülen des gelösten Stoffs und jenen des Wassers wirkende Anziehung ihre Trennung erschweren und mithin die Gefrierpunktserniedrigung erhöhen[2]; man wird grössere Werte für Ci und mithin kleinere n-Werte zu erwarten haben. Die aus den osmotischen Dissociationsgraden berechneten n-Werte werden daher, im Gegensatz zu jenen, die aus elektrolytischen α-Werten abgeleitet sind, voraussichtlich um so kleiner sein, je grösser die chemische Affinität des betreffenden Elektrolyten ist, die er Wasser gegenüber besitzt. In der Gruppe der Alkalien sollte demnach Cäsium die grössten und Lithium die kleinsten n besitzen.

Der zweite Faktor, der ins Spiel kommt, die Ionenanziehung, wird die Trennung der Moleküle des Lösungsmittels von jenen des gelösten Stoffs erleichtern und somit voraussichtlich eine Vergrösserung der n-Werte bedingen. Jene Elektrolyte, die der Adsorption am wenigsten unterworfen sind, und bei welchen daher die Ionenanziehung am stärksten wirken wird, werden die grössten n-Werte zeigen müssen. Es sollte also auch infolge der Ionenanziehung Cäsium die grössten, Lithium die kleinsten osmotischen n-Werte besitzen; die n-Werte müssten fallen in der Reihenfolge: *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li*. Das ist nun tatsächlich der Fall, wie man aus den folgenden Tabellen ersehen kann:

n-Werte aus osmotischen α gerechnet.

Tabelle 14.

Konzentration	HNO_3	H_2SO_4
0·005—0·006	1·88	1·79
0·006—0·01	1·87	1·75
0·01—0·02	1·69	1·56
0·02—0·05	1·57	1·45

[1] Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen geben durch Division mit dem theoretischen Wert (1·85) die van 't Hoffschen i-Werte, aus welchen die Dissociationsgrade nach der Gleichung $i = 1 - \alpha + n\alpha$ ermittelt worden sind. Die weitere Berechnung der n-Werte geschah so, wie früher angegeben worden ist.

[2] Vgl. S. Arrhenius, loc. cit. S. 500.

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Konzentration	HNO_3	H_2SO_4
0·05—0·1	1·37	1·37
0·1—0·2	1·31	1·31
0·2—0·3	—	1·27
0·3—0·4	—	1·24

Tabelle 15.

Konzentration	$CsNO_3$	$RbNO_3$	KNO_3	NH_4NO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
0·01—0·02	2·05	—	1·35	1·21	1·3	—
0·02—0·05	(1·83)	—	1·45	(1·56)	1·32	—
0·05—0·1	2·3	(2·56)	1·62	1·51	1·34	1·09
0·1—0·2	2·11	1·96	1·65	1·58	1·35	—
0·2—0·3	1·81	1·89	—	—	—	—
0·3—0·5	—	1·61	—	—	—	—

Tabelle 16.

<table>
<tr><th>Konzentration</th><th>$CsCl$</th><th>$RbCl$</th><th>KCl</th><th>NH_4Cl</th><th>$NaCl$</th><th>$LiCl$</th><th>KBr</th><th>$NaBr$</th></tr>
<tr><td>0·005—0·01</td><td>—</td><td>—</td><td>1·94</td><td>1·74</td><td>1·46</td><td>1·2</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·01—0·02</td><td>—</td><td>—</td><td>1·63</td><td>1·44</td><td>1·41</td><td>1·18</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>0·02—0·05</td><td>—</td><td>—</td><td>1·5</td><td>1·34</td><td>1·44</td><td>1·29</td><td>1·64</td><td>1·57</td></tr>
<tr><td>0·05—0·1</td><td>—</td><td>—</td><td>1·28</td><td>1·42</td><td>1·31</td><td>1·30</td><td>1·45</td><td>1·37</td></tr>
<tr><td>0·1—0·2</td><td>2·07</td><td>1·42 [1]</td><td>1·37</td><td>1·32</td><td>1·39</td><td>—</td><td>1·37</td><td>1·45</td></tr>
<tr><td>0·2—0·3</td><td>1·74</td><td>1·46</td><td rowspan="2">1·39</td><td rowspan="2">—</td><td rowspan="2">1·25</td><td rowspan="2">—</td><td rowspan="2">1·31</td><td rowspan="2">—</td></tr>
<tr><td>0·3—0·5</td><td>1·56</td><td>1·43</td></tr>
</table>

Die zur Berechnung der n-Werte benutzten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen sind für die Cäsium- und Rubidiumsalze der Arbeit von W. Biltz, [Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 198, 218 (1902)], alle anderen den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Aufl. S. 822) entnommen.

Die Betrachtung der Tabellen ergibt, dass die n-Werte der Alkalinitrate und -chloride, von vereinzelten Zahlen abgesehen, in der Reihe Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li von links nach rechts kleiner werden; ebenso zeigt Schwefelsäure (Tabelle 14) der Erwartung entsprechend kleinere n als Salpetersäure. Die vermutete Beziehung zwischen den n-Werten und den chemischen Affinitäten der Elektrolyte zu Wasser tritt demnach bei Berechnung der n aus osmotischen Daten auch bei Salzen zutage. Hier sowohl, wie auf elektrolytischem Gebiet haben sich also die Voraussetzungen, die hinsichtlich des Einflusses der Adsorption auf die n-Werte gemacht worden sind, als zutreffend erwiesen. — Aus den Tabellen 14, 15, 16 ist weiter zu ersehen, dass die osmotischen n-Werte einen Gang besitzen: Bei Sal-

[1]) Dieser n-Wert gilt für die Konzentration 0·1095—0·2.

petersäure und Schwefelsäure findet ein ununterbrochenes Steigen der n-Werte mit der Verdünnung statt; bei den Salzen ist der Gang dieser Werte je nach der Natur des Elektrolyten und der Konzentration verschieden, man beobachtet sowohl ein Fallen, wie auch ein Steigen. Man muss aber in den Schlussfolgerungen vorsichtig sein, da die vorliegenden Daten wenig zahlreich sind und man auch bei diesen nicht alle für richtig halten kann. Immerhin lässt sich sagen, dass wahrscheinlich auch bei den Salzen, wie bei Salpetersäure und Schwefelsäure, im Bereiche der grössten Verdünnung die n-Werte mit der Verdünnung steigen, und dass hier, ebenso wie bei den elektrolytischen n-Werten der Salze, bei mittleren Konzentrationen ein Minimum auftritt.

Der Verlauf der osmotischen n-Werte von Salzen ist demnach im wesentlichen nicht verschieden von jenem, der sich aus den Leitfähigkeiten ergeben hatte. Bei den Säuren hingegen zeigt sich eine sehr auffallende Verschiedenheit, da die osmotischen n bei wachsender Verdünnung allmählich steigen, die elektrolytischen dagegen fallen!

Im Hinblick auf das schon früher bei Besprechung des Verhaltens der elektrolytischen n von Säuren Gesagte wird auch diese grosse Verschiedenheit erklärlich. Es ist dort bereits die Ionenanziehung als ein den Verlauf der n-Werte bedingender Faktor bezeichnet und darauf hingewiesen worden, dass sich der Einfluss der Ionenanziehung bei Säuren auf osmotischem Gebiet anders äussern müsste als auf elektrolytischem. Denn während derselbe im letzteren Falle infolge der Ionenwanderung in den Hintergrund treten muss, bleibt er in dem ersteren Falle bestehen. Bei steigender Verdünnung müssen daher die elektrolytischen n der Säuren infolge des Aufhörens von Adsorption und Ionenanziehung, welche vergrössernd auf die n-Werte wirken, kleiner werden, und andererseits müssen die osmotischen n der Säuren infolge der Fortdauer der die n vergrössernden Ionenanziehung und bei Abnahme der Adsorption, welche diese n-Werte verkleinert, eine Vergrösserung erfahren. Es haben sich demnach auch die Voraussetzungen, die hinsichtlich des Einflusses der Ionenanziehung auf die n-Werte gemacht worden sind, als zutreffend erwiesen. Ohne die Annahme einer Ionenanziehung und deren Abhängigkeit von den Wanderungsgeschwindigkeiten könnte der so überraschend verschiedene Verlauf der elektrolytischen und osmotischen n-Werte der Säuren kaum anders als durch die Annahme erklärt werden, dass diese n-Werte zwei ganz verschiedenen Dissociationsvorgängen ent-

sprechen. Ein Zweifel an der Gültigkeit der Dissociationstheorie erscheint aber im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wohl noch weniger berechtigt als früher. Es ist allerdings klar geworden, dass die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissociationsgrade die tatsächlich erfolgte Ionenspaltung nicht ganz richtig zum Ausdruck bringen; dasselbe gilt aber auch für die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten α-Werte. Der direkte Vergleich der auf die eine und die andere Art erhaltenen Dissociationsgrade ergibt aber doch nur recht kleine Unterschiede: Bei den starken Mineralsäuren und den Alkalichloriden sind die osmotischen α grösser als die elektrolytischen; bei den Alkalinitraten ist ihr Grössenverhältnis je nach der Konzentration und der Natur des Metalls verschieden. Viel deutlicher treten alle diese Verschiedenheiten in dem Gang der n-Werte hervor.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dass zwischen dem in der allgemeinen Verdünnungsformel enthaltenen Exponenten n einerseits, den inneren Reibungen und den Wanderungsgeschwindigkeiten andererseits bestimmte Beziehungen bestehen, die auf die zwischen Wasser und den Elektrolyten vorhandenen chemischen Affinitäten zurückgeführt werden können. Diese Beziehung allein genügt indessen nicht, um den so verschiedenen Verlauf der n-Werte zu erklären; diese müssen noch einem anderen Einfluss unterliegen, und es konnte gezeigt werden, dass durch die Annahme einer bis in den Bereich der grössten Verdünnungen gehenden Ionenanziehung eine Erklärung für diesen Verlauf gegeben werden kann, wonach die Grösse der n-Werte durch Adsorption (mit Wasser als Adsorbens) und Ionenanziehung bestimmt erscheint. Dies und der Umstand, dass die n-Werte von der Anzahl der Ionen unabhängig sind (wie man aus dem Vergleich der Tabelle 13 mit den vorhergehenden ersehen kann), nötigt zu dem Schlusse, dass das Massenwirkungsgesetz für den Vorgang der elektrolytischen Spaltung in wässerigen Lösungen keine Gültigkeit besitzt. Gestützt wird diese Folgerung auch noch durch die Tatsache, dass sich die elektrolytischen n-Werte von Säuren und Basen mit steigender Verdünnung dem Endwert 1 nähern.

Man kann sich dieses überraschende Verhalten erklären, wenn man die elektrolytische Spaltung als das Resultat der Einwirkung von zwei Kräften auffasst, der einen, welche die Bestandteile des Elektrolyten zusammenhält, und einer zweiten, welche ihn in Ionen zu spalten sucht. Die Formel, durch welche die elektrolytische Spaltung ausgedrückt

wird, geht daher in diesem Falle in die einfachste Form: $\frac{Ci}{Cs} = K$ über, und da dies unter Umständen geschieht, unter welchen man annehmen muss, dass die Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung aufhört (und auch andere Komplikationen nicht vorhanden sind), so hätte man in dieser einfachen Formel den Ausdruck des Gesetzes zu erblicken, durch welches die elektrolytische Spaltung der genannten Elektrolyten geregelt wird. Die Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Konzentration (die sich aus seiner experimentellen Bestimmung ergibt) wäre demnach — in verdünnteren Lösungen — nur durch die Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung bedingt.

Setzt man voraus, dass prinzipielle Unterschiede zwischen dem Dissociationsvorgang von Säuren und Basen einerseits und jenem der Salze andererseits nicht vorhanden sind, dann müsste man folgern, dass auch bei Salzen die Ionendissociation in verdünnten Lösungen gemäss der Formel $\frac{Ci}{Cs} = K$ verläuft. —

Es sei schliesslich daran erinnert, dass die Sorption, die Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Phasen durch eine vollkommen analoge Formel: $\frac{C_1^n}{C_2} = K$[1]) dargestellt wird und dass auch hier $n = 1$ wird, wenn der den einfachen Vorgang komplizierende Faktor (in diesem Falle die Adsorption) in Wegfall kommt[2]). Auch hier unterliegt ein Stoff der gleichzeitigen Einwirkung von zwei Kräften, deren Resultierende, wenn andere Einflüsse nicht vorhanden sind, durch die einfache Formel $\frac{C_1}{C_2} = K$ dargestellt werden kann.

[1]) C_1 und C_2 sind die Konzentrationen des Stoffs in der einen und der zweiten Phase.

[2]) Monatsh. f. Chemie **1911**, S. 857.

Prag, K. K. Deutsche Technische Hochschule.

Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme.

Von

G. Bakker.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 7. 15.)

Vorbemerkung.

Unter dem hydrostatischen Druck im Innern einer Flüssigkeit, eines Gases oder Dampfes wollen wir das Folgende verstehen: Man denkt sich in der Flüssigkeit usw. ein ebenes Flächenstück AB (Fig. 1). Die Wirkung der Molekeln diesseits des Flächenstückes auf die Molekeln jenseits ist nun zweierlei. Erstens wirken die Stosskräfte der Molekeln wo sie einander in dieser Fläche AB begegnen und aufeinander stossen, und zweitens wirken die molekularen Attraktionskräfte der Molekeln diesseits auf die jenseits der Fläche. Die Resultante der Komponenten der Stosskräfte in einer Richtung senkrecht auf dem betrachteten Flächenstücke nennen wir kinetischer Druck, während wir die Resultante der normalen Komponenten der Attraktionskräfte Kohäsion nennen. Denken wir uns das Flächenstück AB, rings um einen bestimmten Punkt q, immer kleiner und kleiner, so nennen wir den Grenzwert des Quotienten:

$$\frac{\text{kinetischer Druck}}{\text{Oberfläche } AB}$$

den kinetischen Druck im Punkt q. Wir stellen diese Grösse durch Θ dar.

Eine ähnliche Betrachtung gilt für die molekularen Attraktionskräfte. Den Grenzwert des Quotienten:

$$\frac{\text{Kohäsion}}{\text{Oberfläche } AB}$$

nennen wir die Kohäsion im Punkt q. Wir stellen diese Grösse durch S dar.

Die Differenz dieser beiden Kräfte Θ und S nennen wir weiter den hydrostatischen Druck in dem betrachteten Punkt. Diese Grösse ist also die Resultante der ganzen Wirkung der Molekeln diesseits und jenseits unseres ebenen Flächenstücks. Obige Definition für den

hydrostatischen Druck würde nur theoretischen Wert haben, wenn wir diese Grösse nicht experimentell bestimmen könnten. Denken wir uns das Flächenstück AB als Grundfläche eines Säulchens $ABCD$ normal auf der Gefässwand, und denken wir uns CD als innere Seite eines beweglichen Kolbens, welcher durch einen äusseren Druck p_N im Gleichgewicht gehalten wird. Allerdings ist die Bewegung der Molekeln in der Nähe der Gefässwand unter dem Einflusse der Attraktionskräfte der Wand im allgemeinen ganz anders als im Innern der Flüssigkeit bei AB[1]). Die Grössen Θ bzw. S haben also für einen Punkt der Fläche CD und in ihrer Nähe andere Werte wie für den Punkt q, aber die Differenz von Θ und S hat wieder denselben Wert. Das lehrt eine einfache Betrachtung über das Gleichgewicht des Säulchens $ABCD$. Da auch der Kolben im Gleichgewicht ist, können wir die Differenz $\Theta - S$ bei q durch den äusseren Druck p_N messen. Weitere Untersuchungen lehren nun weiter, dass im Innern der Flüssigkeit der oben definierte hydrostatische Druck als unabhängig von der Richtung des Flächenstücks AB angesehen werden kann. Wir nennen diese Tatsache bekanntlich das Gesetz von Pascal.

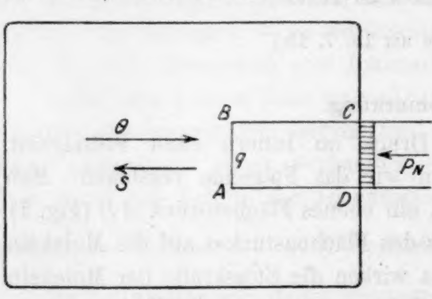


Fig. 1.

In meinen Arbeiten über die Kapillarschicht habe ich nun den Begriff des hydrostatischen Drucks erweitert und ausgedehnt auf die Wirkung der Molekularkräfte in der Übergangsschicht zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf. Da man nun gewöhnlich nur spricht von hydrostatischem Druck im Innern einer **homogenen** Phase, ist es nicht überflüssig, hier folgende Bemerkung zu machen.

Für einen Punkt der Kapillarschicht ist die Resultante der Attraktionskräfte der Molekeln diesseits eines sehr klein gedachten Flächenstückes auf die Molekeln jenseits nicht, wie in einer homogenen Phase, unabhängig von der Richtung dieses Flächenstückes. Es gibt aber zwei Richtungen, sowohl in einer ebenen wie in einer konstant

[1]) Es gibt nur eine einzige denkbare Ausnahme dieser Ungleichheit: nämlich wenn das molekulare Kräftefeld der Gefässmolekeln identisch ist mit dem der Flüssigkeitsmolekeln. Es soll sich aber wohl immer eine Übergangsschicht (Kapillarschicht) bilden.

gekrümmten Kapillarschicht, wo doch wieder die Resultante der Attraktionskräfte senkrecht auf das betrachtete Flächenstück gerichtet ist. Rayleigh und van der Waals nehmen nun an, dass der kinetische Druck auch in der Kapillarschicht unabhängig von der Richtung ist. Diese Auffassung ist später durch Ornstein auf statistisch mechanische Weise begründet. Wir haben also zwei Richtungen, wo sowohl die Kohäsion wie der kinetische Druck senkrecht auf das betrachtete ebene Flächenstück gerichtet ist. Dasselbe gilt also auch für den hydrostatischen Druck. Diese Richtungen sind, bzw. die Richtung normal auf der Oberfläche der Kapillarschicht (also in der Richtung, wo die Dichte von Flüssigkeit nach Dampf am schnellsten abnimmt) und die Richtung parallel der Oberfläche (also in der Richtung der Flächen konstanter Dichte). Für einen bestimmten Punkt der Kapillarschicht habe ich den hydrostatischen Druck in der ersten Richtung durch p_N und in der zweiten Richtung durch p_T angedeutet.

Leicht lässt sich zeigen, dass bei einer ebenen Kapillarschicht p_N für alle Punkte denselben Wert hat, also den Wert des äusseren Druckes. Hat man in einem Gefäss nur Flüssigkeit in Berührung durch eine Ebene mit ihrem gesättigten Dampf, so hat p_N denselben Wert wie der Dampfdruck. Der Druck p_T dagegen ändert sich in der Kapillarschicht von Punkt zu Punkt. Der Mittelwert von p_T:

$$\overline{p}_T = \frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_T \, dh,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht und dh die Differentiale der Normale auf der Oberfläche darstellen, wird bei tiefen Temperaturen sogar stark negativ. Bei einer gekrümmten Kapillarschicht ändern sich p_N und p_T beide von Punkt zu Punkt.

Den Mittelwert der Dichte (nach der Zeit) nennen wir für einen bestimmten Punkt der Kapillarschicht die Dichte in diesem Punkt. Für eine ebene Kapillarschicht liegen diese Dichten zwischen denen der Phasen H und K (Fig. 2), wo die Isophase die theoretische Isotherme $HGPK$ schneidet. Bekanntlich sind keine homogenen Phasen zwischen den Phasen G und P dauernd möglich. Beschränkt man sich aber auf nicht associierte Flüssigkeiten, so wollen wir uns die Flüssigkeitsmolekeln in jeder Hinsicht als identisch mit denen des Dampfes darstellen. Zu jeder homogenen Phase gehört ein bestimmter Wert für Kohäsion und kinetischen Druck. Der hydrostatische Druck ist also ebenso für jede Dichte der homogenen Phase ein bestimmter, sei es denn, dass diese Werte für Phasen zwischen G und

P nur theoretische Bedeutung haben. Wäre die Zustandsgleichung bekannt, so könnte man diese Drucke berechnen. Für unsere Vorstellung ist das aber nicht notwendig. Der Zustand eines Punktes in der Kapillarschicht wird also vollständig beschrieben durch die zwei hydrostatischen Drucke p_N, p_T und durch die Dichte ϱ in diesem Punkt. Weiter gibt es immer eine homogene Phase mit derselben Dichte wie die Dichte in dem betrachteten Punkt. Für die ebene Kapillarschicht sind diese Phasen immer metastabil oder labil; für die (konstant) gekrümmte Kapillarschicht sind diese Phasen auch teilweise stabil. Wir stellen den hydrostatischen Druck der zugehörigen homogenen Phasen durch p dar. Zu jedem Punkte einer Kapillarschicht gehören also die vier Grössen: p_N, p_T, p und ϱ.

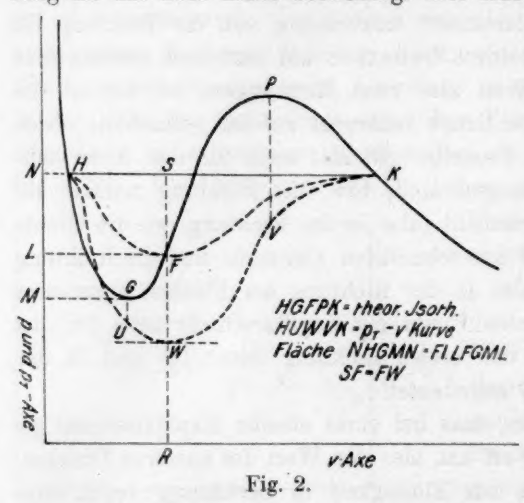


Fig. 2.

Interpretation des labilen Teiles der theoretischen Isotherme.

Wenn jedem Punkt der Kapillarschicht ein bestimmter Druck[1] p der homogenen Phase zugehört, so ist jedem Punkt auch ein bestimmter Wert des thermodynamischen Potentials der homogenen Phase zugeordnet. Wir stellen diese Grösse durch μ dar. Ist μ_1 ihr Wert für die homogene flüssige Phase und V das Potential der Attraktionskräfte in einem Punkte der Kapillarschicht, so hat man[2]):

$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu, \tag{1}$$

und weiter:

$$\frac{p_N + p_T}{2} = \Theta - \frac{V^2}{2a}, \tag{2}$$

wo a den Koeffizienten in dem bekannten Ausdruck $a\varrho^2$ für den Molekulardruck von Laplace darstellt. Setzt man:

---

[1]) Statt von hydrostatischem Druck wollen wir in der Folge kurzweg von Druck sprechen. Wir sprechen also von kinetischem Druck, Kohäsion und von Druck ohne weiteres. Diese letzte Grösse ist dann weiter die Differenz der beiden anderen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 712 (1899) und **34**, 174 (1900).

$$\frac{p_N + p_T}{2} = \mathfrak{p},$$

so kann man $\mathfrak{p}$ als Funktion der Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht auffassen. Wir schreiben:

$$\mathfrak{p} = \varphi\left(\frac{1}{\varrho}\right) = \varphi(v).$$

In der Fig. 2 stellt für eine e b e n e Kapillarschicht die Kurve *HUWVK* die Relation zwischen p_T und $\frac{1}{\varrho}$ dar. Die Kurve *HFK* gibt nun weiter die Relation:

$$\mathfrak{p} = \varphi(v).$$

Die letzte Kurve hat ihr Minimumordinat im Punkt *F*, wo sie die theoretische Isotherme schneidet. Das lässt sich durch die Bemerkung zeigen, dass im Punkt, wo $\mathfrak{p}$ seinen Minimumwert hat: $\mu_1 = \mu$ ist, und deshalb: $V = -2a\varrho$ (Kraft 1), und weiter (Kraft 2):

$$\mathfrak{p} = \Theta - a\varrho^2,$$

oder:

$$\mathfrak{p} = p.$$

Dieselbe Eigenschaft fand ich für die Kurven, welche die entsprechende Bedeutung haben, für die gleichförmig gekrümmten Kapillar-

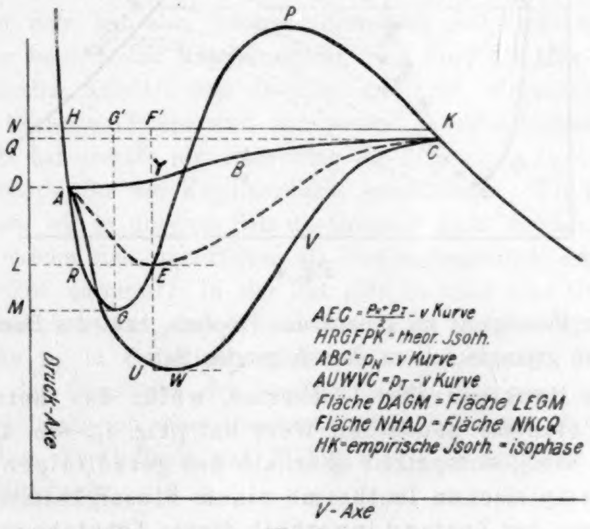


Fig. 3.

schichten. In der Fig. 3 stellt z. B. die Kurve *AEC* die Relation zwischen $\mathfrak{p}$ und $\frac{1}{\varrho}$ dar für die Kapillarschicht einer Dampfblase. Der

Punkt C stellt den Zustand des Dampfes dar, während A den Zustand der Flüssigkeit ringsum die Dampfblase darstellt.

Betrachten wir auf ähnliche Weise die kugelschalenförmige Kapillarschicht ringsum einen kugelförmigen Flüssigkeitstropfen, umgeben von Dampf, so finden wir eine Kurve wie die Kurve $A_5 B_5 C_5$ in der Fig. 4. Die Punkte A_5 und C_5 geben die Zustände der homogenen

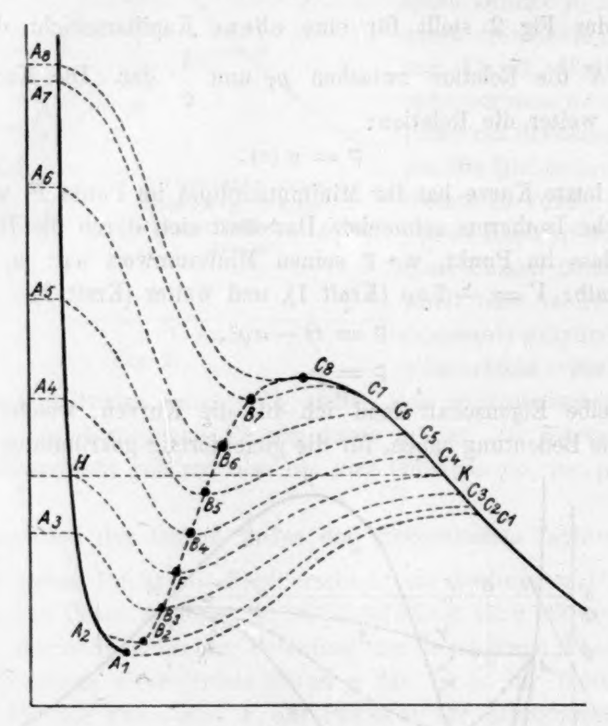


Fig. 4.

Phasen der Flüssigkeit im Innern des Tropfens, bzw. des Dampfes. Auf diese Weise gelangte ich zu dem folgenden Satz[1]):

Jedes Punktpaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat [(Fig. 4), wie A_8 und C_8, A_7 und C_7 usw.], entspricht oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen derart, dass der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 468 (1907). Wir haben dem Teil HA_1FC_8K der theoretischen Isotherme die bekannte durch J. Thomson (1871) geahnte und durch van der Waals (1873) begründete Form gegeben.

des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktpaares eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieses Punktpaares geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit und in dem Dampf. Ebenso entspricht jedes Punktpaar unterhalb des geradlinigen Stückes *HK* der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des Punktpaares (wie A_3 und C_3, A_2 und C_2 usw.) eindeutig bestimmt. Konstruiert man nun für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle das kugelförmige Flüssigkeitströpfchen und im zweiten Falle die kugelförmige Dampfblase umhüllt, die Kurve, welche den Mittelwert $\mathfrak{p} = \frac{p_N + p_T}{2}$ der Maximal- und Minimaldrucke für irgend einen Punkt dieser kugelschalenförmigen Kapillarschichten in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Densität darstellt, so bilden die Minima dieser Kurve gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

Hiermit war also eine physische Bedeutung für den labilen Teil der theoretischen Isotherme gegeben.

Dieser Satz hat also jedesmal Beziehung auf einen bestimmten Punkt der betrachteten Kapillarschicht. Nun fand ich aber in meiner vorhergehenden Arbeit[1]), dass die Kapillarschicht, ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur, nur wenige Molekelschichten umfasst; obiger Satz hat deshalb nur Bedeutung für das stetige Agens, das wir in der Theorie für die Kapillarschicht substituieren. Wir fragen uns also, können wir in unserem Satz die Grösse $\mathfrak{p}$ nicht durch eine Grösse ersetzen, welche sich unmittelbar als Bestimmungsstück der Kapillarschicht selbst darbietet? In der Tat gibt es solch eine Grösse. Wir wollen nämlich zeigen, dass $\mathfrak{p}$ denselben Wert hat wie der Mittelwert der Drucke p_T in der Richtung der Flächen konstanter Dichte (also parallel der Oberfläche der Kapillarschicht). Für eine ebene Kapillarschicht habe ich diese Gleichheit schon bewiesen. Es wurde gezeigt[2]), dass die Ordinate von *F* (Fig. 2 und 4) denselben Wert hat wie der Mittelwert:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 36 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 36 (1904). Im Punkt *F* hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in *H* und *K*.

$$\overline{p}_T = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_T dh.$$

Ich fasste meinen Satz in folgende Form:

Für drei homogene Phasen, von welchen zwei stabil sind und eine labil ist, hat das thermodynamische Potential denselben Wert (μ_1). Für die stabilen Phasen ist der Druck dem Dampfdruck p_N gleich, während der Druck der labilen Phase durch $p = RF$ dargestellt wird und der Mittelwert der Drucke parallel der Oberfläche der Kapillarschicht gleich ist.

Die Ableitung dieses Satzes ist nun derart, dass dieselbe Deduktion auch statthaft ist für eine gekrümmte Kapillarschicht, ausgesondert für den Fall, dass der Radius der Kapillarschicht von derselben Grössenordnung ist wie ihre Dicke ζ.

Wir können also, abgesehen von der unmittelbaren Nähe des durch das Punktpaar A_1 und C_1 (und A_8 und C_8) gegebenen Zustandes, die Ordinaten des labilen Teiles $A_1 F C_8$ der theoretischen Isotherme auffassen als die Drucke $\overline{p}_T$ in den zugehörigen Kapillarschichten[1]. Betrachten wir nun weiter die Kapillarschichten von maximaler Krümmung. Die zugehörigen homogenen Phasen werden gegeben durch Punktpaare in der Nähe von A_1 und C_1 einerseits (Dampfblase) und in der Nähe von A_8 und C_8 (Flüssigkeitströpfchen) andererseits (Fig. 4). In dem gewöhnlichen Fall, wie z. B. für die Kapillarschicht, welche eine Dampfblase umhüllt und zwischen den homogenen Phasen A und C der Fig. 3 eingelagert ist, und welche also diese zwei homogenen Phasen im Gleichgewicht hält, wird der Druck $\overline{p}_T$ und der Druck p_{fl} in der Flüssigkeit ringsum durch die Ordinaten von E bzw. von A dargestellt. Diese Ordinaten fallen nur in dem Grenzfall $A_1 C_1$, Fig. 4, zusammen. In der Nähe dieses Zustandes, d. h. für Kapillarschichten von ungefähr maximaler Krümmung müssen die Werte von $\overline{p}_T$ und p_{fl} also von derselben Grössenordnung sein. Das folgt nun auch in der Tat aus dem Minimalwert des Radius einer Kapillarschicht, welcher, wie ich gezeigt habe, von der Grössenordnung der Kapillarschichtdicke ζ ist[2]. Stellt man die Drucke in den zugehörigen homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (die Phasen also, zwischen denen die Kapillarschicht liegt) durch p_{fl} bzw. p_{df} dar, so ist der mittlere Druck:

---

[1] $\overline{p}_T$ ist also der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht.

[2] Ann. d. Phys. [4] **26**, 53 (1908).

$$\overline{\overline{p}}_N = \frac{1}{v} \int_1^2 p_N d\tau \,^{1)},$$

(man denke sich $d\tau$ als eine kugelschalenförmige Differentialschicht, wo v das Volumen der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse darstellt; $d\tau$ bedeutet ein Volumelement), von derselben Grössenordnung wie:

$$\frac{p_{df} + p_{fl}}{2};$$

die Abweichung von dem Gesetz von Pascal oder die Kapillarkonstante H ist also von der Grössenordnung:

$$\left(\frac{p_{df} + p_{fl}}{2} - \overline{\overline{p}}_T\right)\zeta,$$

wo:

$$\overline{\overline{p}}_T = \frac{1}{v} \int_1^2 p_T d\tau \,^{1)}.$$

Andererseits ist bekanntlich:

$$p_{df} - p_{fl} = \frac{2H}{R} \quad \text{oder} \quad H = {}^1/_2\zeta(p_{df} - p_{fl}).$$

Die Ausdrücke:

$$\left(\frac{p_{df} + p_{fl}}{2} - \overline{\overline{p}}_T\right)\zeta \quad \text{und} \quad {}^1/_2\zeta(p_{df} - p_{fl})$$

sind deshalb annähernd gleich und deshalb auch $\overline{\overline{p}}_T$ und p_{fl}.

Eine ähnliche Betrachtung gilt für die Kapillarschicht, welche die homogenen Phasen A_8 und C_8 (Fig. 4) im Gleichgewicht hält und also zu dem maximal gekrümmten Flüssigkeitströpfchen gehört. Aus obigen Betrachtungen schliessen wir:

Für drei homogene Phasen, von welchen zwei stabil sind [z. B. A_3 und C_3 (Fig. 4)] und eine labil (B_3, Fig. 4) hat das thermodynamische Potential denselben Wert μ_1.

Für die stabilen Phasen sind diese Drucke die gewöhnlich betrachteten Drucke p_{df} und p_{fl} in der zugehörigen Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt oder (z. B. A_6 und C_6) die Drucke in dem zugehörigen Flüssigkeitströpfchen und in dem Dampf, welcher es umhüllt. Der theoretische Druck der labilen Phase (B_3) hat nun denselben Wert wie der Druck $\overline{\overline{p}}_T$ in der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen. Gleichzeitig haben also das thermodynamische Potential und der Druck in den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 139 (1912).

labilen Phasen denselben Wert wie in der zugehörigen Kapillarschicht. Kraft der Relation:

$$\left(\frac{d\mu}{dp}\right) = v$$

können wir also den spezifischen Volumina der Kapillarschicht ebenso denselben Wert beilegen. Für Kapillarschichten, wobei der Krümmungsradius nicht von derselben Grössenordnung ist wie ihre Dicke, hat man nämlich für die Energie, Entropie und das spezifische Volumen die Differentialgleichung:

$$T d\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv \text{ [1]}. \tag{3}$$

Weiter ist:

$$\mu = \varepsilon - T\eta + \overline{\overline{p}}_T v,$$

also:

$$d\mu = d\varepsilon - T d\eta - \eta dt + \overline{\overline{p}}_T dv + v d\overline{\overline{p}}_T. \tag{4}$$

(3) und (4) geben also:

$$d\mu = -\eta dt + v d\overline{\overline{p}}_T,$$

oder:

$$\left(\frac{d\mu}{d\overline{\overline{p}}_T}\right)_t = v.$$

Nennen wir deshalb v_3 das spezifische Volumen der labilen Phase und v das spezifische Volumen der Kapillarschicht, so ist:

$$v = v_3.$$

Für die Kapillarschichten maximaler Krümmung (Zustände A_1 und C_3, Fig. 4) ist das spezifische Volumen der labilen Phasen mit einem der homogenen Phasen zusammengefallen, und ist also kein weiterer Beweis notwendig. (Dampf oder Nebel fangen an sich zu bilden.) Man kann auch umgekehrt, wie folgt, deduzieren.

Die Differentialgleichung für ε, η und v ist allgemein[2]):

$$T d\eta = d\varepsilon + \mathfrak{p} dv - H dS + \frac{H}{R} d\left(\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right). \tag{5}$$

Hierin bedeutet:

$$\mathfrak{p} = \frac{p_{fl} + p_{df}}{2},$$

während S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse darstellt.

Setzen wir:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} = w,$$

so können wir schreiben:

$$T d\eta = d\varepsilon + (\mathfrak{p} - \overline{\overline{p}}_T) dv + \overline{\overline{p}}_T dv - H\left(dS - \frac{dw}{R}\right).$$

Nun ist:

$$\mathfrak{p} - \overline{\overline{p}}_T = \mathfrak{p} - \overline{\overline{p}}_N + \overline{\overline{p}}_N - \overline{\overline{p}}_T,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 147 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 654 (1910).

und weiter:

$$\overline{\overline{p}}_N - \mathfrak{p} = \frac{Hw}{vR} \quad \text{und} \quad (\overline{\overline{p}}_N - \overline{\overline{p}}_T)v = HS\,^{1)},$$

also:

$$\mathfrak{p} - \overline{\overline{p}}_T = \frac{HS}{v} - \frac{Hw}{vR}.$$

Unsere Differentialgleichung wird deshalb:

$$d\varepsilon - T d\eta + \overline{\overline{p}}_T dv = H\left\{dS - \frac{S\,dv}{v} - \frac{1}{R}\left(dw - \frac{w\,dv}{v}\right)\right\}. \tag{5a}$$

Diese Differentialgleichung, welche für jede vollständige kugelschalförmige Kapillarschicht gültig ist (bis maximaler Krümmung also) geht nun über in:

$$T d\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv,$$

wenn wir nun setzen:

$$\frac{dS}{S} = \frac{dv}{v} = \frac{dw}{w}, \tag{6}$$

oder: $\frac{v}{S}$ = Konstante und $\frac{w}{v}$ = Konstante.

Für die ebene Kapillarschicht und für Kapillarschichten nicht in der Nähe von maximaler Krümmung ist $\frac{v}{S}$ nichts anderes als die Dicke ζ der Kapillarschicht. Die Differentialgleichung der Kapillarschicht erhält also die Form:

$$T d\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv,$$

wenn wir ihre Dicke als eine Konstante betrachten und weiter setzen:

$$\frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} = \text{Konstante} \times v. \tag{7}$$

Wenn wir die Dichten einführen, können wir diese Relation auch schreiben:

$$\frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \text{Konstante}. \tag{8}$$

Dass aber die Bedingungen (6) und (7) nicht die **einzig** mögliche Lösung ist, sehen wir in der folgenden Weise. Nach (5a) ist notwendig:

$$dS - \frac{S\,dv}{v} = \frac{1}{R}\left(dw - \frac{w\,dv}{v}\right),$$

oder:

$$d\frac{S}{v} = \frac{1}{R}d\frac{w}{v}. \tag{9}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 662 (1910).

Bei konstanter Krümmung wird deshalb:

$$S = \frac{1}{R}\left(\frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v\frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}\right) + \frac{v}{\Theta},$$

wo Θ eine Funktion von R darstellt und eine Strecke bedeutet.

Wir können auch schreiben:

$$\frac{S}{v} = \frac{1}{R} \cdot \frac{w}{v} + \frac{1}{\Theta}. \tag{10}$$

Wählen wir R und T als Parameter, so gibt (9) abgesondert:

$$\frac{\partial \frac{S}{v}}{dt} = \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \frac{S}{v}}{dR} = \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{dR},$$

also:

$$\frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} = \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \frac{S}{v}}{\partial R},$$

und das ist die Bedingung hierfür, dass $\frac{S}{v}$ eine Funktion von $\frac{w}{v}$ ist; deshalb:

$$\frac{S}{v} = F\left(\frac{w}{v}\right).$$

Durch Substitution in (10) erhalten wir:

$$F\left(\frac{w}{v}\right) = \frac{1}{R}\frac{w}{v} + \frac{1}{\Theta}.$$

Da nun Θ eine Funktion von R darstellt, sehen wir also, dass auch $\frac{w}{v}$ eine Funktion von R ist, oder:

$$\frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \text{Funktion von } R. \tag{11}$$

In der van der Waalsschen Theorie hat man bekanntlich als Ausdruck der Energie für die homogene Phase:

$$\varepsilon = f(T) - \frac{A}{v},$$

wo A eine Temperaturfunktion darstellt[1]). Die Relation (11) wird also:

$$-\frac{\frac{A\varrho_1 + A\varrho_2}{2} - A\varrho}{A(\varrho_1 - \varrho_2)} = \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - A\varrho}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \text{Funktion von } R.$$

---

[1]) Wenn in der van der Waalsschen Zustandsgleichung a als eine Konstante betrachtet wird, so ist $A = a$.

In der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur hat man auch für die Kapillarschicht annähernd:

$$\varepsilon = -A\varrho + f(T),$$

deshalb ist für die kritische Temperatur:

$$\lim \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}}{r_i}.$$

In meiner vorhergehenden Arbeit fand ich aber:

$$\lim \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon}{r_i} = 0\,[1],$$

und die Relation (11) wird:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}. \qquad (12)$$

Wir schliessen hieraus:

Soll die Differentialgleichung einer vollständigen kugelschalenförmigen Kapillarschicht bei maximaler Krümmung die einfache Form:

$$T d\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv$$

haben, so darf die Gibbssche Teilfläche die kugelschalenförmige Kapillarschicht in zwei gleiche Teile zerteilen, und weiter wird:

$$\frac{v}{S} = \text{Konstante}. \qquad (13)$$

Für die ebene Kapillarschicht muss also die Dicke als eine Konstante betrachtet werden. Die Differentialgleichung (5) hat nur Gültigkeit für eine vollständige Kapillarschicht. In den Punkten A_1 und C_8 aber fängt die Kapillarschicht an sich zu bilden, und für diese Punkte und Punkte in ihrer Nähe haben wir deshalb oben eine besondere Betrachtung gegeben.

Sind R_1 und R_2 die Radien der Kugeln, die die Kapillarschicht begrenzen, so ist nach (12):

$$R_2^3 - R^3 = R^3 - R_1^3, \qquad (12\text{a})$$

wo R „den Radius der Oberfläche der Flüssigkeit" bedeutet (vgl. oben).

Ist ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht, so hat man:

$$\varrho\,(R_2^3 - R_1^3) = R^3(\varrho_1 - \varrho_2) - R_1^3\varrho_1 + R_2^3\varrho_2. \qquad (13)$$

Stellt ζ die Dicke der Kapillarschicht dar, so ist:

$$R_2 - R_1 = \zeta. \qquad (14)$$

[1] Vgl. unten!

Aus (12a) und (14) findet man:

$$\left.\begin{aligned} R_1 &= -{}^1/_2\zeta + \sqrt[3]{{}^1/_2 R^3 + {}^1/_8\sqrt{16R^6+\zeta^6}} + \sqrt[3]{{}^1/_2 R^3 - {}^1/_8\sqrt{16R^6+\zeta^6}} \\ &\text{und:} \\ R_2 &= {}^1/_2\zeta + \sqrt[3]{{}^1/_2 R^3 + {}^1/_8\sqrt{16R^6+\zeta^6}} + \sqrt[3]{{}^1/_2 R^3 - {}^1/_8\sqrt{16R^6+\zeta^6}}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Weiter ist aus rein geometrischen Gründen[1]):

$${}^4/_3\pi(R_2^3 - R_1^3) : v = 4\pi R^2 : S,$$

oder:

$$v = \frac{S(R_1^2 + R_1R_2 + R_2^2)\zeta}{3R^2}. \quad (16)$$

Aus (13) und (16) erhält man:

$$R^3(\varrho_1 - \varrho_2) - R_1^3\varrho_1 + R_2^3\varrho_2 = \frac{3R^2}{S}. \quad (17)$$

Setzen wir der Kürze halber:

$${}^1/_2 R^3 + {}^1/_8\sqrt{16R^6+\zeta^6} = A \quad \text{und} \quad {}^1/_2 R^3 - {}^1/_8\sqrt{16R^6+\zeta^6} = B,$$

so findet man:

$$R_1^3 = R^3 + {}^3/_2\zeta\left(\sqrt[3]{A^2} + \sqrt[3]{B^2}\right) - {}^1/_8\zeta^3$$

und

$$R_2^3 = R^3 - {}^3/_2\zeta\left(\sqrt[3]{A^2} + \sqrt[3]{B^2}\right) + {}^1/_8\zeta^3.$$

Die Substitution in (17) gibt:

$$S = \frac{3R^2}{{}^3/_2\zeta(\varrho_1+\varrho_2)\left(\sqrt[3]{A^2} + \sqrt[3]{B^2}\right) - {}^1/_8\zeta^3(\varrho_1+\varrho_2)}.$$

Nun ist $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = \frac{1}{v}$ und deshalb:

$$v = \frac{12\zeta\left(\sqrt[3]{A^2} + \sqrt[3]{B^2}\right) - \zeta^3}{12R^2} S. \quad (18)$$

Weiter ist:

$$A^2 = {}^1/_2 R^6 + {}^1/_{64}\zeta^6 + {}^1/_8 R^3\sqrt{16R^6+\zeta^6}$$

und:

$$\sqrt{16R^6+\zeta^6} = 4R^3\sqrt{1 + \frac{\zeta^6}{16R^6}},$$

oder mit grosser Annäherung $= 4R^3 + \frac{\zeta^6}{8R^3}$,

also:

$$A^2 = R^6 + \frac{\zeta^6}{32}.$$

Auf ähnliche Weise finden wir mit gleicher Annäherung:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 140 (1912).

$$B^2 = {}^1\!/_2 R^6 + {}^1\!/_{64}\zeta^6 - {}^1\!/_8 R^3 \sqrt{16 R^6 + \zeta^6}$$
$$= {}^1\!/_2 R^6 + {}^1\!/_{64}\zeta^6 - ({}^1\!/_2 R^6 + {}^1\!/_{64}\zeta^6) = 0\,.$$

Wir erhalten deshalb:

$$\sqrt[3]{A^2} + \sqrt[3]{B^2} = \sqrt[3]{R^6 + \frac{\zeta^6}{32}} = R^2\left(1 + \frac{\zeta^6}{96 R^6}\right).$$

Durch Substitution in (18):

$$v = \left(1 - \frac{\zeta^2}{12 R^2} + \frac{\zeta^6}{96 R^6}\right) S\zeta. \tag{19}$$

Wir sehen hieraus, mit welch grosser Annäherung wir schreiben können:

$$v = S\zeta.$$

Da: $\varrho = \dfrac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$,

und also: $w = 0$,

wird (10): $\dfrac{S}{v} = \dfrac{1}{\Theta}$.

Die Grösse Θ kann deshalb als die Dicke der Kapillarschicht betrachtet werden, und die Bedingung, dass die Differentialgleichung der Kapillarschicht die einfache Form (3) hat, wird also:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \tag{11}$$

und: $\zeta =$ Funktion der Krümmung. (20)

Bei konstanter Krümmung, und deshalb auch für die ebene Kapillarschicht soll also die Dicke der Kapillarschicht keine Temperaturfunktion sein. Nun fand ich in meiner vorhergehenden Arbeit[1]) für die ebene Kapillarschicht, dass für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht 3 bis 4 beträgt, während bei Temperaturen wie $0{\cdot}7\,T_k$ bis $0{\cdot}8\,T_k$ die Zahl von der Ordnung 5 bis 6 wird. Allein in der Nähe der kritischen Temperatur berechnen wir für die Zahl der Molekelschichten etwas grössere Zahlen. Bei diesen Temperaturen ist aber die Oberflächenspannung sehr gering und $\overline{\overline{p}}_N$ und $\overline{\overline{p}}_T$ differieren sehr wenig. Der Wert von:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 120 (1915).

$$\overline{\overline{p}}_T = \frac{1}{v}\int_1^2 p_T d\tau\,^{1)},$$

ein Ausdruck, welcher für die ebene Kapillarschicht und für Kapillarschichten geringer Krümmung in:

$$\overline{p}_T = \frac{1}{\zeta}\int_1^2 p_T dh$$

übergeht, ist also praktisch unabhängig von den äussersten Molekelschichten der Kapillarschicht. Bei tiefen Temperaturen trägt andererseits der Dampf fast nichts bei zur Bildung der Kapillarschicht. Da wir aber der Bedingung:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

genügen müssen, so können wir als Dicke der Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen nicht die Dicke von 3 bis 4 Molekelschichten nehmen, sondern müssen verdoppeln. Wir können also wirklich die Dicke der Kapillarschicht praktisch als eine Konstante betrachten. Auf diese Weise erhält die Differentialgleichung der Kapillarschicht dieselbe Form, wie die der homogenen Phase:

$$d\varepsilon = T d\eta + \overline{\overline{p}}_T dv, \tag{3}$$

und schliessen wir, wie oben, dass für die Kapillarschicht, welche sich z. B. zwischen den homogenen Phasen (A_8) und (C_8) (Fig. 4) befindet, und diese Phasen also im Gleichgewicht hält, gleichzeitig Druck, thermodynamisches Potential, Dichte und alle übrigen thermodynamischen Grössen, wie Energie, Entropie usw. denselben Wert haben wie für die labile Phase (B_8). Man könnte das zum Ausdruck bringen, indem man sagte:

Die Kapillarschicht zwischen den zwei homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes kann betrachtet werden als der Stellvertreter der labilen Phase, deren thermodynamisches Potential denselben Wert hat wie die Kapillarschicht.

Wie schon bemerkt, entspricht jedes Punktpaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat [(Fig. 4), wie A_8 und C_8, A_7 und C_7 usw.], oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen derart, dass der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher

[1]) $d\tau$ bedeutet ein Volumelement und hat die Form einer kugelschalenförmigen Differentialschicht [Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 139 (1912)].

es umhüllt, durch die Lage dieses Punktpaares eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieses Punktpaares geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit und in dem Dampf. Ebenso entspricht jedes Punktpaar unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des Punktpaares (wie A_3 und C_3, A_2 und C_2 usw.) eindeutig bestimmt. Wir haben nun also den folgenden Satz:

Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme (Fig. 4) für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen und im zweiten Falle eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den Druck $\overline{\overline{p}}_T$ und das spezifische Volumen dieser Kapillarschichten darstellt, so bilden diese Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

Hiermit ist also eine physische Bedeutung für den labilen Teil der theoretischen Isotherme gegeben.

In der Gleichung (3) erkennen wir den Druck $\overline{\overline{p}}_T$ in der Längsrichtung der Kapillarschicht als den Arbeitsfaktor der äusseren Arbeit. Fläche MA_1FNM[1]) in Fig. 5 gibt also die äussere Arbeit durch die Kapillarschicht der Dampfblase [pro Einheit der Masse[2])] geleistet von dem Anfang ihrer Entstehung ab, bis dass ihr Zustand als eine ebene Kapillarschicht betrachtet werden kann. Ebenso gibt Fläche NFC_3PN den absoluten Wert der äusseren Arbeit, geleistet durch die Kapillarschicht eines Flüssigkeitströpfchens von dem Anfang der Kondensation des übersättigten Dampfes ab, bis dass ihr Zustand als eine ebene Kapillarschicht betrachtet werden kann. Die Fläche LHA_1ML gibt die Arbeit, geleistet durch die homogene Flüssigkeitsphase bei ihrer Ausdehnung bis zu dem Zustand, gegeben durch den Punkt A_1 (Anfang der Heterogenität). Adoptiert man für die homogene Phase die van der Waalssche Zustandsgleichung, so kommt für Temperaturen (abs.) unter $^{27}/_{32}\,T_k$ der Punkt A_1 unterhalb der Volumachse. Für tiefe Temperaturen, d. h. für Temperaturen nicht allzuviel oberhalb des Schmelzpunktes, wird deshalb die Ordinate von A_1 stark negativ, und ist also

[1]) Im Punkt F hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in H und K.

[2]) Wir müssen uns also so viel Kapillarschichten denken, dass ihre Gesamtmasse Eins ist.

die betrachtete Arbeit ebenso negativ. Diese negativen Drucke sind sehr oft missverstanden und irrigerweise als starke Kohäsionen aufgefasst, u. a. durch Leduc und Sacerdote bei ihrer Interpretation der Untersuchungen von Gay-Lussac über die Kohäsion der Flüssigkeiten[1]. Weiter gibt Fläche PC_8KQP den absoluten Wert der Arbeit, geleistet durch die homogene übersättigte Dampfphase vor ihrer Kondensation. Die Gesamtfläche LHA_1FC_8KQL dieser vier Teilflächen liefert selbstverständlich die ganze Verdampfungsarbeit $p_N(v_2 - v_1) = p_N u$.

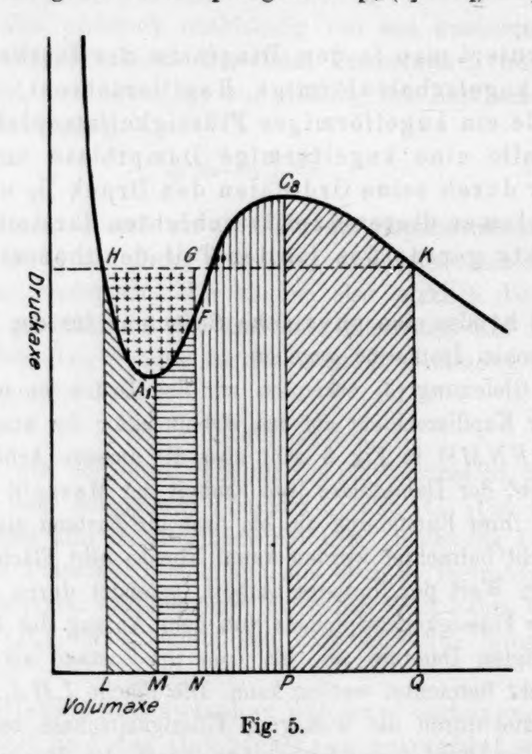


Fig. 5.

Auch Fläche HA_1FGH hat eine einfache Bedeutung. In der Fig. 5 und 2 stellt die Ordinate von H und K den gewöhnlichen Dampfdruck p_N dar[2], während die Ordinate von F[3] den Druck $\overline{p}_T$ in der Längsrichtung der ebenen Kapillarschicht bedeutet. Weiter stellt LF in der Fig. 2 das spezifische Volumen der ebenen Kapillar-

[1]) Journ. de Phys. [4] 1, 364 u. 716 (1902).

[2]) Der Dampfdruck über eine ebene Flüssigkeitsoberfläche.

[3]) Im Punkt F hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in H und K.

schicht dar. Die Oberfläche des Rechteckes $LNSFL$ der Fig. 2 und also auch die der Fläche HA_1FG der Fig. 5 gibt deshalb den Ausdruck:

$$(p_N - \overline{p}_T)\, v = HS,$$

und stellt also die sogenannte Oberflächenenergie der ebenen Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar. In Wirklichkeit aber ist diese Oberflächenenergie die Änderung der freien Energie, wenn die Kapillarschicht sich ohne Volumen und Masseänderung aus den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes bildet. Was man also gewöhnlich Oberflächenenergie nennt, ist eine Grösse wie die äussere Verdampfungsarbeit $p_N u$. Fig. 5 lehrt, dass bei hohen Temperaturen die Kapillarenergie $(p_N - \overline{p}_T)\, v$ oder HS (pro Einheit der Masse) klein wird gegen die äussere Verdampfungsarbeit $p_N u$. Nun wurde in einer vorhergehenden Arbeit[1]) für die Änderung der Energie[2]) bei der Umwandlung: Flüssigkeit—Kapillarschicht pro Einheit der Masse gefunden:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} r_i + \left(H - T \frac{dH}{dt}\right) S,$$

und bei der Umwandlung Kapillarschicht—Dampf:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon = \frac{v_2}{v_1 + v_2} r_i - \left(H - T \frac{dH}{dt}\right) S.$$

Da nun nach Fig. 5 HS = Fläche HA_1FG klein ist gegen $p_N u$ und r_i bis zu der kritischen Temperatur vielmal grösser ist als $p_N u$, haben wir für die kritische Temperatur:

$$\lim\, (\varepsilon - \varepsilon_1) = \frac{v_1}{v_1 + v_2} r_i$$

und

$$\lim\, (\varepsilon_2 - \varepsilon) = \frac{v_2}{v_1 + v_2} r_i .$$

Deshalb:

$$\lim \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon\right) = \frac{v_2 - v_1}{v_1 + v_2} r_i \quad \text{oder} \quad \lim \frac{\dfrac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon}{r_i} = 0 .$$

Hiervon haben wir in einer vorhergehenden Arbeit Gebrauch gemacht[3]).

Den Satz, den wir oben abgeleitet haben, und der eine einfachere Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme gibt als die in meiner Arbeit von 1907[4]), können wir auch zum Ausdruck bringen, indem wir sagen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 14 (1914).

[2]) Keine freie Energie, aber was man gewöhnlich unter Energie versteht.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 104 (1915).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 468 (1907).

Die Zustandsgleichung zwischen v, t und $\overline{\overline{p}}_T$ (Druck in der Längsrichtung) für die gekrümmte (als Grenzfall auch die ebene) Kapillarschicht ist die Ergänzung der Zustandsgleichung für die homogene Phase, falls man als Dichte der Kapillarschicht die halbe Summe:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

nimmt, wo ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der die Kapillarschicht begrenzenden homogenen Phasen darstellen. Insofern die van der Waalssche Zustandsgleichung den Zusammenhang gibt zwischen vT und p für die homogene Phase, gibt diese wichtige Gleichung also auch die Relation zwischen v, T und $\overline{\overline{p}}_T$ der gekrümmten Kapillarschicht. Wir würden z. B. für den mittleren Druck $\overline{\overline{p}}_T$ in der Längsrichtung der Kapillarschicht finden:

$$\overline{\overline{p}}_T = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

wo v das harmonische Mittel zwischen den Volumina der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes darstellt; also:

$$v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \quad \text{oder} \quad \varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Ist das spezifische Volumen der Kapillarschicht durch diesen Ausdruck gegeben, so ist auch:

$$\overline{\overline{p}}_N = \mathfrak{p} = \frac{p_{fl} + p_{df}}{2}$$[1]

oder:
$$2\overline{\overline{p}}_N = \frac{RT}{v_1 - b} - \frac{a}{v_1^2} + \frac{RT}{v_2 - b} - \frac{a}{v_2^2}$$
$$= RT \frac{v_2 - v_1}{(v_1 - b)(v_2 - b)} - a\left\{\frac{1}{v_1^2} + \frac{1}{v_2^2}\right\}.$$

Da nun weiter die Oberflächenspannung H gegeben ist durch den Ausdruck:

$$H = (\overline{\overline{p}}_N - \overline{\overline{p}}_T)\zeta,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht bedeutet, so würden wir auch ζ berechnen können. Indessen, so wichtig die van der Waalssche Gleichung ist und soviel sie geleistet hat, kann diese berühmte Gleichung nur für ein beschränktes Gebiet den Zusammenhang zwischen p, v und t darstellen. Eine richtige Zustandsgleichung muss nämlich angeben, wie das Diagramm der Isotherme durch den festen Aggregatzustand begrenzt wird. Man kann sogar noch etwas weiter gehen und fordern,

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 140, Formel (45) (1912).

dass eine vollständige Zustandsgleichung auch den festen Zustand umfasst. Hierin auf theoretische Gründe den Weg gewiesen zu haben, war das Verdienst von van Laar.

Zusammenfassung.

1. Stefan und Rayleigh haben angenommen, dass der thermische oder kinetische Druck für einen Punkt der Kapillarschicht denselben Wert hat wie in einer homogenen Phase von derselben Dichte. Ebenso nimmt van der Waals in seiner Theorie der Kapillarschicht eine ähnliche Voraussetzung für die Entropie an. Diese Auffassung von van der Waals ist durch Ornstein auf statistisch mechanische Weise begründet. Die Supposition von Stefan und Rayleigh ist mit der von van der Waals identisch. In dieser Arbeit ist deshalb, ebenso wie in den vorhergehenden Arbeiten, der kinetische Druck auf die besagte Weise berechnet. Für einen Punkt der Kapillarschicht wird also der thermische oder kinetische Druck gegeben durch den Ausdruck:

$$\Theta = p + a\varrho^2,$$

wo ϱ die Dichte in dem betrachteten Punkt darstellt und p den Druck in der zugehörigen Phase bedeutet. Jedem Punkt der Kapillarschicht ist also auf diese Weise eine bestimmte homogene Phase der theoretischen Isotherme zugeordnet.

2. Der mittlere Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht wird durch $\overline{\overline{p}}_T$ und in einer Richtung senkrecht auf diese durch $\overline{\overline{p}}_N$ angegeben. Werden nun die Grenzen der Kapillarität so genommen, dass ihre mittlere Dichte ϱ die halbe Summe der Dichten ϱ_1 und ϱ_2 der die Kapillarschicht begrenzenden Phasen ist, so findet man als Differentialgleichung der Energie:

$$T d\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv,$$

wo $v = \dfrac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}$ das spezifische Volumen der Kapillarschicht darstellt.

Die Differentialgleichung für die Energie der Kapillarschicht hat also dieselbe Form wie für die homogene Phase.

3. In einer vorhergehenden Arbeit wurde für eine ebene Kapillarschicht gezeigt, dass der Druck $\overline{\overline{p}}_T$ (in der Längsrichtung also) denselben Wert hat wie der Druck der homogenen labilen Phase, wofür das thermodynamische Potential μ denselben Wert hat wie das für die homogenen Phasen, die die Kapillarschicht begrenzen (hiermit sind gemeint die flüssige und dampfförmige Phase). Dieser Satz kann auch auf die gekrümmte Kapillarschicht angewendet werden. Markieren

wir die Grössen für diese theoretische labile Phase durch den Index 3, so haben wir gleichzeitig:

$$T d\eta = d\varepsilon + \overline{\overline{p}}_T dv \quad \text{(Kapillarschicht)},$$

$$T d\eta_3 = d\varepsilon_3 + p_3 dv_3 \quad \text{(labile homogene Phase)},$$

$$\overline{\overline{p}}_T = p_3 \quad \text{und} \quad \mu = \mu_3 .$$

Nun ist bekanntlich für eine homogene Phase:

$$\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_t = v; \quad \text{deshalb:} \quad \left(\frac{d\mu_3}{dp_3}\right)_t = v_3,$$

und hier finden wir:

$$\left(\frac{d\mu}{dp_T}\right)_t = v .$$

Also können wir schliessen:

$$v = v_3 .$$

Für die Kapillarschicht, welche sich z. B. zwischen den homogenen Phasen (A_3) und (C_3) befindet (vgl. Fig. 4), und diese Phasen also im Gleichgewicht hat, haben deshalb gleichzeitig Druck, thermodynamisches Potential, Dichte und alle übrigen thermodynamischen Grössen, wie Energie, Entropie usw., denselben Wert. Wir haben das zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten:

Die Kapillarschicht zwischen den zwei homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes kann als der Stellvertreter der labilen Phase betrachtet werden, deren thermodynamisches Potential denselben Wert hat wie die Kapillarschicht.

4. Hieraus erhalten wir folgende Interpretation der theoretischen Isotherme:

Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den Druck $\overline{\overline{p}}_T$ und das spezifische Volumen dieser Kapillarschichten darstellt, so bilden diese Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

5. Es wurde die auswendige Arbeit der Verdampfung in vier Teilarbeiten zerlegt. Zwei Teilarbeiten haben Bezug auf die metastabilen Phasen, die zwei andern auf die Kapillarschichten.

6. Fläche HA_1FGH in der Fig. 5 repräsentiert die sogenannte Kapillarenergie HS, wo H die Oberflächenspannung oder Kapillarkonstante darstellt und S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse bedeutet.

Bücherschau.

Handbuch der Mineralchemie, herausgegeben von C. Doelter. 160 Seiten. Dresden und Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff 1914. Preis der Lieferung M. 6.50.

Die vorliegenden neuen fünf Lieferungen von je 10 Bogen bringen einerseits den Beginn des zweiten Teiles des zweiten Bandes und führen andererseits den dritten Band weiter, der sich seinem Ende nähert. Über den Charakter dieses erschöpfenden und überaus sorgfältigen Werkes braucht den früheren Berichten nichts hinzugefügt zu werden. Es handelt sich wiederum um ein fundamentales Handbuch, dass den Gesamtbestand des positiven Wissens auf dem Gebiete der Mineralchemie in wohlgeordneter Form zur Darstellung bringt und dessen Inhalt daher von der fortschreitenden Wissenschaft zunehmend ergänzt und abgerundet, nicht aber grundsätzlich umgestaltet werden kann. Bei der Durchsicht ist dem Berichterstatter auf Seite 6 Band II, 2 gelegentlich der Diskussion über den Andalusit ein Schreibfehler aufgefallen. Zeile 6 von unten werden die Worte Polymorphie und polymorph an der Stelle von Isomorphie und isomorph angewendet.

W. O.

Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Von R. Höber. XVII + 808 Seiten. Vierte, neubearbeitete Auflage. Leipzig und Berlin 1914, Verlag von Wilhelm Engelmann. Preis M. 20.—.

Die Leser der Zeitschrift sind über das Erscheinen der mehrfachen und jedes Mal ein weitgehend umgearbeitetes Werk bringenden Neuauflagen des wichtigen Buches von Rudolf Höber unterrichtet worden. Es ist von vornherein ein Werk gewesen, dass aus der Zeit für die Zeit entstanden war. Zuerst hatte es sich die Aufgabe gestellt, die neuen Denkmittel der physikalischen Chemie, wie sie vor einem Vierteljahrhundert begründet wurde, auf das Problem der lebenden Zelle anzuwenden. Haben sich auch die vielfach übertriebenen Hoffnungen, welche damals an das neue Forschungsmittel geknüpft waren, im Lauf der Zeit auf ihr richtiges Mass reduzieren lassen müssen, was den Versuch betraf, mittels der vorhandenen Gesetze unmittelbar und ohne weiteres die Lebensprobleme restlos aufzuklären, so hat sich doch die zwar nicht so glänzend erscheinende, für den Ausbau der Wissenschaft aber um so wesentlichere Reaktion herausgestellt, dass erst durch die wissenschaftliche Denkweise eine exakte und auf den Kern der Sache gerichtete Problemstellung in vielen einzelnen Kapiteln möglich wurde. Diese Problemstellungen haben dann durch zielbewusste Arbeit zu dauerhaften und nur der Erweiterung, nicht aber der Umwerfung mehr unterliegenden Fortschritten der Wissenschaft geführt.

Es ist nun überaus lehrreich anzusehen, in welchem Masse das jüngste wissenschaftliche Gebilde auf dem grossen Grenzgebiet zwischen der bisherigen Physik und Chemie, nämlich die Kolloidchemie, sich als gleichwerter Forschungsapparat dem alten der Ionenlehre und der Theorie vom osmotischen Druck denselben grossen Problemen gegenüber betätigt. Dem Verfasser ist alle Anerkennung

dafür zu zollen, dass er nicht, wie es so oft geschieht, sich eigensinnig auf den früheren, an Ergebnissen reichen Gedankenkreis festlegt, sondern mit Recht seine wichtigste Aufgabe darin sieht, jeden neuen Fortschritt der Wissenschaft mit dem zentralen Problem der lebenden Zelle in Beziehung zu setzen. Auch der Kolloidchemie wird es seiner Zeit ebenso gehen, wie den genannten älteren Gebieten der physikalischen Chemie. Aber ebenso wie diese ihre Zeit gehabt hat, wo die Probleme sehr viel reichlicher vorhanden waren, als die Köpfe, um sie mit den bereitgestellten Mitteln zu erledigen, so befindet sich zurzeit die Kolloidchemie durchaus noch in dem Jugendstadium, wo die Schwierigkeit in der Fülle der Gesichte und nicht in der Erschöpfung des alten Bodens liegt. So werden wir den zunehmenden Umfang des vortrefflichen Werkes als den lebendigen Ausdruck des organischen Wachstums des Gebietes ansehen und mit Zufriedenheit davon Kenntnis nehmen, dass auch dieser Teil der Wissenschaft durch kräftige Assimilation und die entsprechende Produktion wohltuend gekennzeichnet ist. *W. O.*

Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von C. Friedheim † und Franz Peters. Lieferung 161 bis 184. Heidelberg 1914. Carl Winters Universitätsbuchhandlung. Preis des Bandes V, 2 M. 60.—.

Das neue reichliche Material, welches durch die vorliegenden Lieferungen für die Kodifizierung der anorganischen Chemie beigebracht wird, bezieht sich so gut wie ausschliesslich auf die so überaus mannigfaltige Chemie des Quecksilbers, dem sich Platin, Silber und Gold in Nachträgen anschliessen. Damit ist die zweite Abteilung des fünften Bandes zu Ende gebracht, und das neunzig Seiten umfassende systematische Register lässt erkennen, welch ein reiches und mannigfaltiges Material in wohlgeordneter Form der internationalen Wissenschaft übergeben worden ist. Denn wenn auch das gegenwärtige Völkerringen scheinbar diesen internationalen Betrieb zerstört hat, so wartet doch Wissenschaft und Technik nur auf das Eintreten friedlicher Zustände, um alsbald, wie bisher das wissenschaftlich Neue und Wichtige aus jeder Hand dankend zu empfangen, die es zum allgemeinen Schatz der Menschheit beizusteuern gewillt ist. *W. O.*

Die Bodenkolloide. Der Kolloide in Land- und Forstwirtschaft Erster Teil von Paul Ehrenberg. XII + 560 Seiten. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff 1915. Preis M. 14.50.

Jede neue Entdeckung von Naturgesetzen und jeder neue methodisch-organisatorische Gedanke trifft auf die vorhandene Wissenschaft, wie ein Kristallisationskeim auf eine übersättigte Lösung. Denn es ist jedesmal ein mehr oder weniger erheblicher Bestand von Tatsachen und wohlbeobachteten einzelnen Erscheinungen vorhanden, die mittels der bisher bekannten wissenschaftlichen und methodischen Hilfsmittel nicht aufgeklärt und geordnet werden konnten. Wird nun ein solches Denkmittel gefunden, so wirkt es zunächst in dem Sinne, dass in einzelnen besonders naheliegenden oder besonders stark übersättigten Gebieten die Brauchbarkeit des neuen Denkmittels sich überzeugend erweist. Dann beginnt die grosse Arbeit, den ganzen bisherigen Wissensbestand daraufhin durchzusehen, wie er sich

zu dem neuen Denkmittel verhält, und alle diejenigen Teile desselben, welche dadurch Zusammenhang und Aufklärung erfahren können, unter diesem Gesichtspunkt zu bearbeiten. Dabei kann es nicht fehlen, dass die Kristallisation gelegentlich durch Überhastung nicht völlig naturgemäss erfolgt und vor allen Dingen, dass eine grosse Anzahl von Einschlüssen der Mutterlauge, d. h. des bisherigen wissenschaftlichen Denkens in die neuen Gebilde übergeht, wo sie als Verunreinigungen wirken und erst durch eine neue Kristallisation beseitigt werden können.

Der Begriff der Kolloidgebilde ist nun ein derartiges neues Denkmittel, welches auf eine in besonders hochgradig übersättigtem Zustande befindliche wissenschaftliche Lösung gelangt ist. Die Tatsachen, welche durch diesen neuen Begriff zusammengefasst werden, sind bereits seit vielen Jahren, zum Teil sogar seit Jahrhunderten bekannt und seit Jahrtausenden der Menschheit von der technischen Seite her geläufig. Das Anwendungsgebiet kolloider Betrachtungsweise erstreckt sich demgemäss fast über die gesamte Naturwissenschaft. Die alten Künste des Backens, Brauens, Siedens und Bratens erfahren nicht weniger durch die Erkenntnis der Naturgesetze des kolloiden Zustandes Aufklärung wie neueste Produkte und Arbeitsverfahren der Industrie, deren Existenz von der unmittelbaren vorausgegangenen Entwicklung der Technik bedingt wird.

Während aber in dem übrigen Wissenschaftsgebiet bei derartigen Neugestaltungen das Verhältnis etwa ist wie im alten Europa, wo inmitten einer bereits vielfältig betätigten Kultur uralte vielfach geordnete Arbeitsgebiete unter ihrem Einfluss neu geordnet werden, steht es mit der Kolloidwissenschaft einigermassen wie in Nordamerika, wo ein jungfräuliches Land voll unerschöpfter Reichtümer der Bearbeitung und Ausbeutung durch eine Rasse unterliegt, welche über die neuesten technischen und zum Teil auch wissenschaftlichen Hilfsmittel der Menschheit verfügt. So ist der Fortschritt der Kolloidwissenschaft gegenwärtig in bezug auf ihre Grundlagen wie Anwendungen wesentlich davon abhängig, dass sich Arbeiter genug finden, welche die oben gekennzeichnete Funktion übernehmen.

Diese Bemerkungen werden dazu beitragen, den Charakter des vorliegenden Werkes mit wenigen Worten zu kennzeichnen. Es stellt eine derartige erste Ordnungsarbeit auf einem uralten, bekannten Boden dar, nämlich dem Boden im engeren Sinne, dem Erdboden, von dem der Acker- und Wiesenboden nur einen Teil bildet. Es ergibt sich, dass die überaus mannigfaltigen und wichtigen Vorgänge und Eigenschaften dieses festen Trägers der Menschheit und ihrer Existenzhilfsmittel in weitgehendstem Masse durch die kolloide Beschaffenheit wesentlicher Bestandteile bestimmt sind. Ein Blick über das reiche Inhaltsverzeichnis zeigt die ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der einzelnen Probleme, die sich hier der Forschung darbieten, und beweist, dass es kaum eine Tatsache in dem ganzen ausgedehnten Gebiet der Bodenkunde gibt, die nicht auf irgendeine Weise mit den Gesetzen des kolloiden Zustandes in Beziehung steht.

Es ist also im wesentlichen Pionierarbeit, die hier vorliegt, und sie muss die oben gekennzeichnete Beschaffenheit der ersten Bearbeitung eines neuen Gebietes aufweisen. Die Voraussetzung, dass bereits beim ersten Anschuss ein einigermassen reines Produkt erzielt wird, nämlich die gewissenhafte Berücksichtigung des ganzen Umfanges der bisher vorhanden gewesenen Einzelbeobachtungen und Kenntnisse, liegt hier vor. Ebenso lässt sich ein ehrebliches Mass von Aufrichtigkeit des Autors konstatieren, mit der er der so naheliegenden Neigung, die Tragweite der neuen Gedanken zu überschätzen, bewusst entgegenarbeitet. So darf

als Gesamturteil festgestellt werden, dass es sich um eine wissenschaftlich wie technisch höchst wichtige Unternehmung handelt, deren erste Ausführung von guter und gediegener Hand besorgt worden ist.

In bezug auf manche Einzelheiten, wo die Kritik einsetzen könnte, muss der Berichterstatter sich Zurückhaltung auferlegen, da er nicht den Anspruch erheben kann, die zuständige Literatur in vollem Umfange zu kennen. Doch wird die hoffentlich durch das anregende Werk alsbald einsetzende Einzelarbeit diese Kritik, wo erforderlich, ohnedies gemäss der organischen Beschaffenheit der Wissenschaft besorgen.

W. O.

Lehrbuch der Elektrochemie, von Max Le Blanc. VIII + 352 Seiten. Sechste vermehrte Auflage. Leipzig, Verlag von Oskar Leiner 1914. Preis M. 8.—, geb. M. 9.—.

Auch nachdem der erste Enthusiasmus für die jugendlich frische Elektrochemie im Laufe der Zeit verdunstet ist, bewahrt sich dieses Werk, das zu einer günstigen Zeit gekommen war und sich als besonders gern benutztes Hilfsmittel für die breite Menge der Wissensbedürftigen erwiesen hat, seinen Kreis dankbarer Abnehmer. Dies geschieht um so sicherer, als der Verfasser mit Erfolg der Versuchung zu widerstehen gewusst hat, die ungeheuer in die Breite gegangene Masse tatsächlicher Beobachtungen auf den Umfang seines Werkes einwirken zu lassen.

W. O.

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. In fünf Bänden herausgegeben von L. Graetz. Band III. — Lieferung 1. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth 1914. Preis M. 7.20. Band I. — Lieferung 2. Preis M. 10.—. Band IV. — Lieferung 1. Preis M. 10.—

Das Werk ist gelegentlich seines Erscheinens gekennzeichnet worden, als eines, das gegründeten Anspruch darauf erhebt, den vollen Bestand der gegenwärtigen Wissenschaft darzustellen. Es wird demnach genügen, hier auf das Erscheinen dreier weiterer Lieferungen hinzuweisen.

W. O.